

NOUVELLES RECHERCHES
SUR LA
LICHÉNINE

ÉTUDE CHIMIQUE ET PHARMACOLOGIQUE

Suivies d'un Essai sur la Matière Gélatinisante du Carragaheen

THÈSE

PRÉSENTÉE

A L'ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE NANCY
ET SOUTENUE PUBLIQUEMENT

LE 19 NOVEMBRE 1889

POUR L'OBTENTION DU

DIPLOME DE PHARMACIEN DE 1^{re} CLASSE

PAR

J. BÉCHAMP

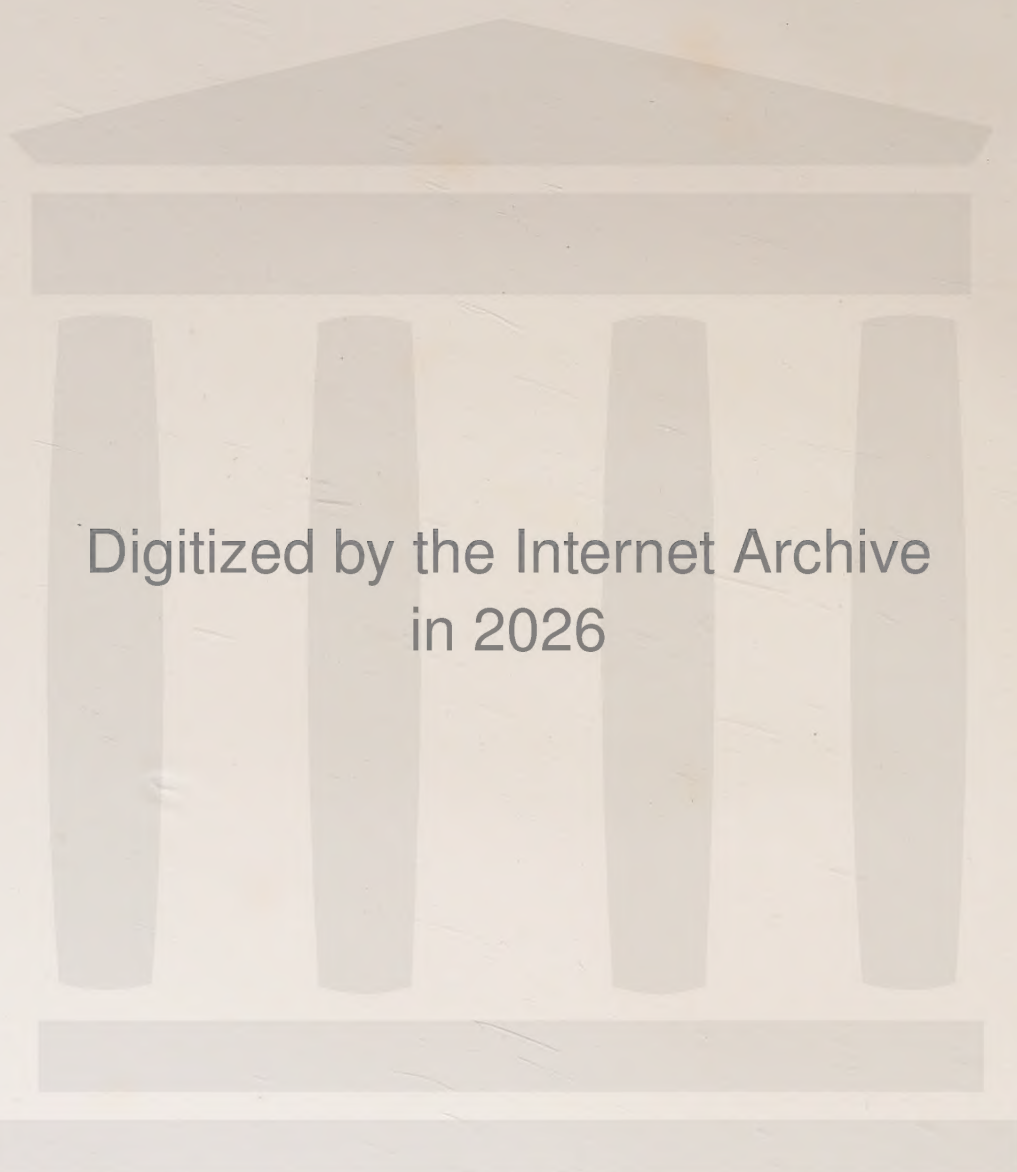
Né le 3 Juillet 1847, à Strasbourg (Bas-Rhin)

DOCTEUR EN MÉDECINE

NANCY

E. DESTÉ, ÉDITEUR, 10, RUE DE THIONVILLE

1889



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41555004_0043

(1889-90. N°1) ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE NANCY (2^e Série. N° 16)

NOUVELLES RECHERCHES
SUR LA
LICHÉNINE

ÉTUDE CHIMIQUE ET PHARMACOLOGIQUE

Suivies d'un Essai sur la Matière Gélatinisante du Carragaheen

THÈSE

PRÉSENTÉE

A L'ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE NANCY

ET SOUTENUE PUBLIQUEMENT

LE 19 NOVEMBRE 1889

POUR L'OBTENTION DU

DIPLOME DE PHARMACIEN DE 1^{re} CLASSE

PAR

J. BÉCHAMP

Né le 3 Juillet 1847, à Strasbourg (Bas-Rhin)

DOCTEUR EN MÉDECINE

NANCY

E. DESTÉ, ÉDITEUR, 10, RUE DE THIONVILLE

1889

ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE NANCY

DIRECTEUR : M. SCHLAGDENHAUFFEN, I O.

DIRECTEUR HONORAIRE : M. JACQUEMIN, *, I O.

PROFESSEURS :

Chimie minérale.....	M. JACQUEMIN, *, I O.
Toxicologie et physique.....	M. SCHLAGDENHAUFFEN, I O.
Histoire naturelle.....	M. BLEICHER, *, I O.
Matière médicale.....	M. GODFRIN, A O.
Pharmacie.....	M. HELD, A O.

AGRÉGÉS :

Chimie et Toxicologie.....	M. KLOBB.
Histoire naturelle.....	M. BRUNOTTE.

CHARGÉS DE COURS COMPLÉMENTAIRES :

Hydrologie et Minéralogie.....	M. JACQUEMIN *, I O.
Pharmacie galénique.....	M. DELCOMINÈTE, I O.
Zoologie.....	M. BRUNOTTE.

SECRÉTAIRE :

F. LAMBERT DES CILLEULS, *, A O.

EXAMINATEURS DE LA THÈSE :

MM. JACQUEMIN, PRÉSIDENT.
HELD, professeur.
KLOBB, agrégé.

NOTA. — L'Ecole a arrêté que les opinions émises dans les dissertations qui lui sont présentées, doivent être considérées comme propres à leurs auteurs, et qu'elle n'entend ni les approuver, ni les imputer.

A MON PÈRE

MONSIEUR A. BÉCHAMP

ANCIEN PROFESSEUR A LA FACULTÉ DE MÉDECINE DE MONTPELLIER

MEMBRE CORRESPONDANT DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

A MA FEMME

A MES ENFANTS

A MA FAMILLE

A MESSIEURS LES PROFESSEURS
DE L'ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE NANCY

INTRODUCTION HISTORIQUE

Les lichens sont des végétaux appartenant à l'embranchement des thallophytes.

La famille des lichénacées est extrêmement nombreuse puisqu'elle comprend plus de 1400 espèces.

On admet aujourd'hui que les lichens ne doivent pas être considérés comme des individus simples, mais comme l'association de deux végétaux distincts, se développant simultanément, se nourrissant séparément, vivant chacun à sa manière, mais échangeant ensuite réciproquement les éléments élaborés par chacun d'eux, nécessaires à leur croissance, et surtout à leur fructification et à leur conservation. On a donné à ce mode d'existence le nom de symbiose.

Les deux végétaux qui composent le lichen sont : une algue inférieure, unicellulaire, verte ou vert-bleu, à laquelle on donnait le nom de gonidie, et un champignon ascomycète qui enveloppe l'algue de ses ramifications. Cette manière de concevoir la constitution des lichens force d'admettre que spermogonies et apothécies sont produites par le champignon. La reproduction du lichen se fait de différentes façons : 1^o par la spermatie qui va se développer sur une algue ; 2^o par la projection simultanée de la spermatie accompagnée de la gonidie qui a pénétré dans la sper-

mogonie ou l'apothécie ; 3^o enfin et surtout par les sorédies dans lesquelles les deux thalles sont représentés, l'algue enveloppée par le champignon ; c'est alors une vraie bouture.

Je ne me suis occupé dans ce travail que du lichen d'Islande, *Cetraria Islandica* Ach. (*Physica Islandica* D. C., *Lichen Islandicus* L.) qui croit en abondance dans toutes les régions septentrionales, froides et tempérées. Il est récolté en France dans les Pyrénées, les Vosges et l'Auvergne. Les variétés en sont nombreuses.

La constitution histologique des lichens en général et du lichen d'Islande en particulier, à mon point de vue, a une haute signification ; en effet, l'existence de deux végétaux différents dans le même individu, nous expliquera peut-être la cause des variations de certaines propriétés du produit appelé lichénine par les auteurs. On comprend, sans peine, que la substance obtenue dans une même préparation contiendra nécessairement mélangées, et dans des proportions variables, les principes immédiats provenant de chacun des deux végétaux. Il faut en outre se souvenir du mélange possible, dans un même échantillon, de plusieurs variétés de ce lichen.

Cela posé, voici succinctement les principaux faits connus concernant le lichen d'Islande et la lichénine.

Le lichen d'Islande, trié, lavé, séché, moulu a fait la principale nourriture des Islandais pauvres. La farine ainsi obtenue, après un contact de vingt-

quatre heures avec l'eau, mise à bouillir avec du lait ou du petit lait, fournit une bouillie qu'on mange froide. Pour rendre cet aliment meilleur et d'un usage plus général, Westring avait cherché à le priver de son principe amer ; il y parvint au moyen des alcalis. C'est en répétant l'expérience de Westring que Berzélius a été amené à faire l'analyse du lichen et à proposer le traitement suivant : 500 gr. de lichen divisé sont mis à macérer pendant 24 heures avec 8 kilogrammes d'eau et 4 kilogrammes d'une lessive contenant environ 32 gr. de sels, puis, après lavages à l'eau, une macération de 24 heures dans l'eau pure, etc. Quant à l'analyse, elle m'a paru intéressante à citer aujourd'hui, parce qu'elle a été le point de départ de toutes les recherches dont le lichen d'Islande a été l'objet. La voici : (1)

Sirop mêlé d'un peu d'extratif et de sel végétal	4,5
Principe amer	0,1
Extractif soluble dans l'eau, mêlé de sels à base de chaux. .	0,58
Extractif soluble dans le carbonate de potasse	2,82
Substance coagulable de la nature de la gélatine.	20,23
Gomme formée par l'ébullition.	0,49
Squelette insoluble	14,00

Plus tard Berzélius est revenu sur sa première analyse : il y démêla la chlorophylle, y trouva le principe amer plus abondant et proposa de le nommer *amer de lichen*, lequel mieux caractérisé encore

(1) Annales de chimie, tome XC, p. 316, cité par Thénard, Traité de chimie élémentaire, théorie et pratique, t. III, p. 384 (1815).

est devenu la cétrarine ; le sirop devint le sucre incristallisable ; la proportion et les rapports des divers composants s'en trouvèrent notablement changés, mais, ce qu'il importe de noter ici, *la substance coagulable de la nature de la gélatine*, devint l'AMIDON de lichen et le squelette insoluble de la *fibrine amylacée* (1).

Berzélius, en appelant *amidon de lichen*, comme on dit amidon de blé, fécule de pomme de terre, et en disant que les dissolutions de la nouvelle substance, concentrées par l'ébullition se réduisent en pellicules, qui desséchées « possèdent toutes les propriétés de l'amidon » (2) a induit les chimistes à croire qu'il s'agissait en effet d'une gelée de matière amylacée. Aussi employait-on couramment en Allemagne les termes *flechtenstärkmehl*, *lichenstärke*, *moosstärke-mehl* comme synonymes de matière amylacée.

Berzélius n'a pas publié l'analyse de l'amidon de lichen, il avait trouvé seulement qu'il « fournit à la combustion et à la distillation les mêmes produits que la fécule de pomme de terre » et ne contient point d'azote. Il a trouvé, en outre, que l'iode le colore faiblement avec une teinte qui tient du brun et du vert où l'on finit par distinguer du bleu (3). Mais la substance sur laquelle Berzélius opérait n'était évidemment point pure, puisque la gelée qu'elle produisait donnait en

(1) Berzélius. Traité de chimie, traduction française de M^{me} Esslinger, t. VI, p. 251 (1832)

(2) Ibid. t. V, p. 211.

(3) Ibid. t. V, p. 211-212.

se desséchant une masse presque noire. De plus les chimistes n'étant point encore fixés sur la véritable composition de la fécule elle-même, la question de l'identité n'était pas résolue. Ce fut Guérin-Varry qui le premier distingua, sous le nom de *lichénine*, l'amidon de lichen, comme un principe immédiat différent de l'amidon (1) et ce fut Mulder, qui, en 1838, regardant comme fondée la distinction établie par Guérin-Varry, publia enfin son analyse exacte et lui trouva la même composition centésimale qu'à la fécule, dont la formule, $C^{42}H^{10}O^{10}$, avait enfin été fixée.

Cependant, tandis que Guérin-Varry trouvait la lichénine colorable en bleu par l'iode, quoique avec moins d'intensité que l'amidon, Mulder en trouvait qui était dépourvue de cette propriété. Plus tard encore, MM. Knop et Schnedermann qui l'avaient également obtenue incolore, la trouvèrent tantôt non colorable par l'iode, tantôt colorable en bleu. Et il convient de le dire, Mulder expliquait la coloration verte observée par Berzélius en admettant que ce savant avait eu entre les mains un mélange de lichénine colorable en jaune et d'amidon colorable en bleu.

Malgré toutes ces observations, Lœvig (2) estimait que la lichénine devait être plutôt rapprochée des mucilages (Pflanzenschleim) que de la fécule; au contraire, MM. Aug. et Th. Husemann, dans un

(1) Annales de Chimie et de Physique, t. *LVI*, p. 247.

(2) Lœvig. *Chémie des Organischen Verbindungen*, t. I, p. 380, 1846.

travail d'ensemble sur les principes immédiats des végétaux, la considérèrent comme très voisine de l'amidon (1).

Parmi les auteurs intermédiaires, il faut placer M. Naquet disant : « Il y a des gelées animales et des gelées végétales. Les premières doivent leur consistance à la gélatine; les secondes la doivent tantôt à la matière amylacée, c'est le cas de la gelée de lichen d'Islande, tantôt à des composés pectiques » (2).

Ce serait donc l'opinion de Berzélius qui tendait encore à prévaloir. Auparavant, en effet, M. Maschke avait cru avoir transformé l'amidon en une modification d'une certaine solubilité qu'il prit pour de la lichénine, erreur que M. A. Béchamp, dans ses recherches sur les transformations moléculaires de la fécule, a dû réduire à néant.

Le travail que j'ai l'honneur de présenter à l'Ecole est destiné à résoudre enfin un problème dont la solution a préoccupé tant de savants. Il en résultera la preuve que la lichénine de Guérin-Varry, n'est ni un mucilage, ni de la matière amylacée, ni même, peut-être, un principe immédiat absolument homogène. La substance à laquelle je conserve le nom de lichénine se rapproche peut-être davantage de la cellulose que de la fécule.

A l'époque où j'ai commencé à m'occuper de ce sujet, que des circonstances indépendantes de ma volonté

(1) Die Pflanzenstoffe, p. 4068, 1871.

(2) A. Naquet. *Des sucres*, F. Savy, Paris, 1863.

ne m'ont pas permis de traiter aussi complètement que je me l'étais proposé, voici en quoi se résumait l'histoire de la lichénine.

Elle constitue une masse incolore ou faiblement jaunâtre, transparente, dure, à cassure vitreuse, sans odeur ni saveur, fixe et se laissant difficilement pulvériser. Dans l'eau froide, elle se gonfle sans se dissoudre; à l'ébullition, elle donne des solutions mucilagineuses qui se prennent en gelée lorsqu'elles sont assez concentrées. Elle est complètement insoluble dans l'alcool et dans l'éther. Dans l'acide chlorhydrique fumant elle se gonfle en une gelée de transparence vitreuse, d'où l'alcool la précipite inaltérée. Elle forme avec les dissolutions de potasse des solutions complètement fluides, d'où les acides ne la précipitent point. Elle est également soluble dans l'eau de baryte et l'eau de chaux bouillantes. Dans ses dissolutions aqueuses bouillantes, l'extrait de saturne produit un précipité dont la composition, selon Mulder, est exprimée par la formule :



Ce composé plombique, selon Guérin-Varry, est soluble dans l'acide acétique. Avec l'iode, la lichénine se colore en jaune, vert ou bleu, quoique bien plus faiblement que l'amidon (1).

A quoi il faut ajouter que l'ébullition prolongée de sa solution aqueuse, selon Berzélius, l'empêche de se

(1) Aug. et Th. Husemann. *Die Pflanzenstoffe*, p. 1069.

prendre en gelée; que l'ébullition avec l'acide sulfurique étendu la convertit en sucre selon Kirchhoff et que, selon Guérin-Varry, 100 parties traitées par 250 parties d'acide sulfurique concentré fournissent 93,9 de sucre. Enfin, qu'avec l'acide nitrique elle ne fournit pas d'acide mucique, mais de l'acide saccharique et de l'acide oxalique.

CHAPITRE I

LA LICHÉNINE DES AUTEURS ET SA PRÉPARATION

Le lichen d'Islande est débarrassé avec soin des végétaux étrangers auxquels il peut être mélangé. Il est ensuite divisé et mis à macérer dans de l'eau distillée froide additionnée d'une faible proportion de carbonate de soude. La durée de la macération doit être au moins de vingt-quatre heures. On jette alors sur une toile et on lave le résidu à l'eau jusqu'à ce que l'eau de lavage ne soit pas alcaline et ait perdu son amertume.

Le lichen ainsi lavé est additionné d'une quantité d'eau bouillante suffisante et on chauffe au bain-marie. Il se gonfle rapidement et au bout de deux ou trois heures la masse est devenue assez fluide pour être chauffée à feu nu jusqu'à l'ébullition, en ayant soin toutefois de brasser sans cesse la masse pour éviter la surchauffe et l'altération possible de la matière. On passe avec expression à travers une toile solide à mailles serrées et on abandonne le liquide écoulé au refroidissement. La gelée n'est complètement prise, quand on opère sur une assez grande quantité de lichen, 300 grammes par exemple, qu'au bout de plusieurs heures. La gelée est alors divisée par le battage, jetée sur une toile et lavée à grande eau. Elle se décolore un peu, mais reste fortement

teintée en vert-grisâtre. Si l'opération a été menée assez rapidement, les eaux de lavage ne contiennent que peu de matière organique. C'est la substance ainsi obtenue qui est la lichénine des plus anciens auteurs : je l'appellerai la lichénine brute. Cette lichénine brute, traitée par la teinture d'iode, je l'ai trouvée colorable en bleu pâle. Selon M. Fluckiger, « la lichénine obtenue par ébullition du lichen privé de ses acides, puis précipitation à l'aide de l'alcool, se colore, lorsqu'elle a été soigneusement lavée et encore humide, en bleu intense par l'iode en poudre, réaction due, selon Berg, non à la lichénine, mais à une substance isomère qui l'accompagnerait » (1).

Voici donc deux auteurs récents qui posent aussi la question agitée par Mulder : l'un trouve que la lichénine est colorable par l'iode, l'autre qu'elle ne doit cette propriété qu'à une substance isomère qui ne serait pas la matière amylacée. La lichénine est-elle réellement colorable en bleu par l'iode ?

(1) R. Blondel. Manuel de matière médicale, p. 934.

CHAPITRE II.

PRÉPARATION DE LA LICHÉNINE NON COLORABLE EN BLEU PAR L'IODE.

Me rangeant à l'opinion de Mulder, j'ai pensé, à cause de la coloration bleu-pâle que j'ai observée sur la lichénine brute, qu'elle était due à la présence d'une petite quantité de fécule, transformée en empois et disséminée dans la masse de la gelée. C'est en effet ce que je vais démontrer. Pour cela il fallait trouver un agent qui tout en détruisant la fécule n'eût aucune action transformatrice sur la lichénine. La diastase de l'orge germée est l'agent qui m'a réussi. En effet, je démontrerai plus loin que cette zymase est sans action sur la lichénine.

La gelée d'une lichénine brute bleuisant par l'iode est redissoute à chaud. La température de la solution ayant été ramenée à 40° centigr., j'y ai ajouté, pour la lichénine provenant de 200 gr. de lichen, 3 gr. de diastase très active et très pure, préalablement dissoute dans l'eau, et laissé réagir à l'étude à 40° centigr. pendant 24 heures. Alors, la liqueur étant refroidie, la gelée prend simplement la coloration jaune-brun due à la teinture d'iode ajoutée. Mais ici une objection se présentait : les matières albuminoïdes peuvent masquer la coloration

par l'iode. La diastase étant de nature albuminoïde, n'était-ce pas elle qui l'avait empêchée? La petite quantité de diastase ajoutée ne devait pas pouvoir masquer la coloration. Néanmoins pour vérifier le fait, la gelée bien divisée a été jetée sur un filtre et lavée à outrance avec de l'eau distillée très froide de manière à dissoudre le moins possible de lichénine. Or, les dix premiers centimètres cubes des eaux de lavage, mis avec un centimètre cube d'empois de fécule, le fluidifièrent et le saccharifièrent rapidement. On arrête les lavages qui sont très longs, au moment où, le même volume d'eau de lavage et d'empois, abandonnés pendant cinq heures à l'étude à 40° centigr. restent non transformés. On constate alors que la gelée restée sur le filtre et privée de diastase, ne s'est pas davantage colorée en bleu par la teinture d'iode. La présence de la diastase n'était donc pas la cause de l'inactivité de l'iode.

La conclusion est forcée : *la lichénine, privée de fécule par l'action de la diastase n'est pas colorable en bleu par l'iode.*

Malgré le traitement que je viens d'indiquer la lichénine possède encore les caractères ordinaires de la lichénine brute. Ainsi la gelée étant redissoute dans l'eau bouillante, et la dissolution suffisamment refroidie étant additionnée de trois volumes d'alcool à 90° cent., fournit la lichénine sous la forme d'un précipité blanc. Mais ce précipité qui se redissout intégralement à 100° centig., fournit une liqueur encore fortement colorée. Par le refroidissement, elle

se prend en gelée tremblottante qui, avec le temps, exprime une partie de son eau ; et quoique la solution chaude soit limpide, la gelée toujours grisâtre est à peine translucide. Un nouveau traitement semblable au précédent, et lavage du précipité à l'éther, fournit après dessiccation rapide à 100°, une masse grisâtre, très dure, cassante, soluble dans l'eau bouillante et donnant toujours la gelée grisâtre et non transparente.

Voici, en résumé, les propriétés de la substance après l'action de la diastase :

Elle est soluble dans l'eau bouillante, fournissant, comme je viens de le dire, une gelée non transparente à peine soluble dans l'eau froide.

Cette gelée, d'ailleurs, n'est colorable en bleu ni par l'eau, ni par la teinture d'iode.

La matière sèche, convenablement divisée est soluble dans l'acide sulfurique concentré sans coloration appréciable. L'acide sulfurique dilué lui fait subir des transformations qui seront étudiées plus loin. Je note seulement que sa résistance à l'action de cet acide est beaucoup plus grande que celle de la fécule. L'acide acétique ne la dissout pas à froid et n'a que peu d'action sur elle lorsqu'on la chauffe, en présence de cet agent, à 110°, en tube scellé. L'acide chlorhydrique la dissout rapidement et la solution abandonnée à elle-même se prend en gelée au bout de quelques heures.

Elle est soluble dans le réactif de Schweitzer en une solution visqueuse. Si l'on sature l'ammoniaque du réactif par un acide, dont on ajoute un excès, la vis-

cosité du mélange augmente, mais ce n'est qu'au bout de quelques heures qu'il est pris en gelée.

Si à cette lichénine sèche, on ajoute de l'acide sulfurique concentré ou mieux de l'acide à deux équivalents d'eau, de façon à bien l'en imprégner, et ensuite de la teinture d'iode, le mélange se colore en violet un peu rouge. Mais on peut obtenir une coloration bleue presque franche par l'artifice suivant : on imbibe la lichénine d'un peu d'eau d'iode, puis de teinture d'iode, de façon à la colorer fortement en brun ; on ajoute alors peu à peu de la potasse caustique concentrée jusqu'à complète décoloration ; à ce moment, si on ajoute un petit excès d'acide nitrique ordinaire, il se forme une masse granuleuse qui paraît noire ; mais, cette masse écrasée entre deux lames de verre apparaît, par transparence, colorée en bleu foncé un peu violacé. On sait que le ligneux traité par l'acide sulfurique concentré et la teinture d'iode se colore en bleu ; je me suis assuré que le coton et le papier, traités comme je viens de le dire pour la lichénine, fournissent exactement les mêmes résultats. Je note, pour y revenir, ce rapprochement entre la lichénine et la cellulose.

Enfin la lichénine est soluble dans la potasse caustique, dans les mêmes conditions que celle des auteurs. La solution quoique visqueuse, est aisément filtrable, et la solution filtrée, abandonnée à l'air, se prend en gelée à la longue, l'acide carbonique de l'air ayant saturé la potasse. Cette particularité m'a permis d'arriver à la purification complète de la lichénine en la débarrassant des matières colorantes qui la souillent.

CHAPITRE III.

PURIFICATION COMPLÈTE DE LA LICHÉNINE.

Dans tout ce qui va suivre, il ne s'agira plus que de la lichénine débarrassée de fécule par la diastase.

J'avais tenté de la priver de ses matières colorantes en saturant sa solution dans la potasse par l'acide acétique et la précipitant par l'alcool. Mais, même en répétant cette opération plusieurs fois, le produit blanc obtenu, donnait encore des solutions fortement colorées. J'avais remarqué que les solutions potassiques de lichénine, qui avaient été abandonnées au contact de l'air et avaient gélatinisé, laissaient, lorsque la gelée divisée avait été jetée sur un filtre, passer un liquide très foncé et que le lavage, à l'eau très froide, entraînait ainsi les matières colorantes. Cela posé, voici comment j'ai opéré en remplaçant l'acide carbonique de l'air par l'acide carbonique libre.

La solution potassique filtrée est traitée par un courant d'acide carbonique jusqu'à saturation complète. Le passage rapide du gaz à travers la masse a encore l'avantage de la diviser, en empêchant sa gélatinisation en bloc et, par conséquent, de rendre les lavages à l'eau froide plus faciles, plus rapides et surtout plus complets. Le lavage étant terminé, la matière est redissoute dans la potasse caustique et la

solution étendue d'une quantité d'eau distillée suffisante pour que la liqueur soit peu visqueuse; celle-ci est saturée par l'acide acétique en léger excès et précipitée par au moins trois volumes d'alcool à 90° centésimaux. Le précipité obtenu en opérant ainsi est très divisé; il est recueilli sur un filtre, lavé à outrance à l'alcool à 85° centés., puis à l'alcool à 95°, enfin à l'éther anhydre. Ce dernier traitement a pour but la dessiccation rapide de la matière à basse température, dans le vide sur l'acide sulfurique. Par ce moyen, on l'obtient parfaitement blanche, légère et spongieuse. Même dans cet état, elle donne toujours des gelées grisâtres, translucides, mais non transparentes; ses solutions potassiques sont à peine colorées en jaune; elle ne contient plus que des traces de matières minérales et possède, d'ailleurs, toutes les propriétés énumérées au chapitre précédent.

Les études qui vont suivre ont toutes eu pour objet le produit ainsi purifié.

CHAPITRE IV.

LA DIASTASE DE L'ORGE GERMÉE N'A PAS PAS D'ACTION TRANSFORMATRICE SUR LA LICHÉNINE.

Dans le chapitre consacré à la purification de la lichénine par la diastase, j'ai affirmé que cette zymase n'avait aucune action sur elle. Avant d'aller plus loin il faut démontrer que ce fait est vrai ; il établira, du même coup, la distinction essentielle qui existe entre la lichénine et la fécule.

On sait que la fécule, sous l'influence de la diastase, subit dans sa solubilité des transformations: l'un de ces termes est la fécule soluble dont le pouvoir rotatoire est le même que celui de la fécule insoluble ; après quoi, la transformation continuant, le pouvoir rotatoire va en diminuant à mesure que se produisent les différentes variétés de dextrines et enfin le glucose. Si donc je démontre que sous l'influence de la diastase la solubilité de la lichénine n'augmente pas et que, si elle a un pouvoir rotatoire, celui-ci ne varie pas, j'aurai prouvé que cette zymase n'a aucune action sur elle.

Une certaine quantité de lichénine est desséchée à 140° centigrades jusqu'à poids constant ; 4 gr. de cette matière sont dissous dans 200 centimètres cubes d'eau bouillante. La solution étant opérée, on laisse

refroidir jusqu'à 40°. On fait deux parts égales de la liqueur. A l'une, on ajoute un quart de centimètre cube contenant 0 gr. 02 de diastase et on ramène les dissolutions, par une addition d'eau distillée, au volume de 100 centimètres cubes chacune. Les deux liqueurs sont observées au polarimètre dans un tube de 20 centimètres pour en prendre la rotation.

Rotation à 40° centigr. de la solution aqueuse, $\alpha_j = + 0^{\circ},61$			
Id.	Id.	Id.	additionnée
de diastase. $\alpha_j = + 0^{\circ},60$			

Les deux solutions, contenues dans des vases exactement bouchés, sont abandonnées, pendant 18 heures, dans une étuve à 40° centigrades. Après ce temps de chauffe, on redétermine la rotation que les deux solutions impriment au plan de polarisation. Je suis retombé sur les nombres ci-dessus, du moins dans la limite des erreurs d'observations. Concluons donc que la diastase n'a pas plus d'action sur la lichénine que l'eau à la température de 40° centigrades. Du reste, les deux solutions refroidies ont gélatinisé de la même manière.

La circonstance s'y prêtant, je me suis servi de cette expérience pour calculer le pouvoir rotatoire de la lichénine que j'avais employée. Voici les données de ce calcul.

$$\alpha_j = + 0^{\circ},61 \quad l = 2 \quad v = 100^{\text{cc}} \quad p = 2^{\text{gr}}$$

$$[\alpha]_j = + 15^{\circ},2$$

Je donne ce nombre comme appartenant à la matière sur laquelle j'ai opéré, sans rien préjuger sur l'homogénéité et sur le pouvoir rotatoire de la lichénine en général.

CHAPITRE V

DU POUVOIR ROTATOIRE DE LA LICHÉNINE

D'après le pouvoir rotatoire de l'échantillon de lichénine dont je viens de parler, on voit déjà qu'il est impossible de rapprocher cette substance de la fécule dont le pouvoir rotatoire est d'environ $+ 212^\circ$. Cependant, la détermination de la rotation du plan de polarisation par les solutions aqueuses de lichénine est si difficile que je ne suis pas arrivé à obtenir avec certitude son pouvoir rotatoire dans ces conditions ; cela tient certainement à ce que pendant l'observation de liqueurs, pourtant limpides, il y a une tendance à la gélatinisation non transparente. Ajoutons de plus que les solutions n'étant pas absolument incolores et les rotations très faibles, on est obligé, en général, d'observer dans des tubes de cinquante centimètres de longueur.

Dans l'expérience précédente j'ai pu dissoudre un poids déterminé de lichénine dans un volume connu. Mais dans la plupart des cas je n'ai pas pu opérer ainsi parce qu'il arrivait qu'une petite quantité de la substance refusait de se dissoudre, d'où une indétermination du poids de la matière active. Pour tourner la

difficulté, voici comment j'ai opéré. Soit la formule de M. Berthelot :

$$[\alpha]_j = + \frac{v\alpha_j}{l_p}$$

qui permet de calculer le pouvoir rotatoire d'une substance donnée. On voit qu'il suffit de déterminer la quantité p de la matière active que contient le volume v de sa solution. Par exemple, on évapore 10 centimètres cubes de la solution dans une capsule de platine. Le résidu est desséché à 140° jusqu'à poids constant. On pèse, on incinère et on retranche les cendres du poids du résidu. Le nombre ainsi obtenu représente p pour $v = 10$ centimètres cubes.

Je me suis servi pour déterminer la rotation de l'appareil à pénombres; mais les pouvoirs rotatoires calculés, je les ai rapportés à la teinte de passage qui est l'indice historique.

Il est superflu de dire toutes les tentatives que j'ai faites pour obtenir le pouvoir rotatoire de la lichénine en solution aqueuse: mais je dirai que les rotations, toutes choses égales d'ailleurs, ont varié de 0° à une fraction de degré, toujours à droite, pour des solutions d'échantillons différents. Je pensais que ces écarts n'étaient dus qu'aux difficultés des observations.

Pour lever ces difficultés et rapporter fidèlement la suite des idées, je suis obligé d'anticiper et de relater des expériences dont il sera question plus loin.

On sait que la fécule et le ligneux sous l'influence de l'acide sulfurique subissent dans leur solubilité des modifications qui laissent leur molécule chimique intacte. Or, les féculs solubles ont le même pouvoir rotatoire et les mêmes propriétés chimiques que l'insoluble; le ligneux soluble est inactif comme le ligneux insoluble. On savait que sous l'influence du même acide, la lichénine pouvait être transformée en glucose. On ne connaissait pas, comme pour la fécule, le ligneux, etc., les termes de transformations intermédiaires de cette substance. En faisant agir l'acide sulfurique étendu sur la lichénine, je suis arrivé à isoler des produits, qui n'ont plus exactement les mêmes caractères physiques que la lichénine employée, mais qui possèdent les mêmes caractères chimiques. Ces substances sont plus solubles dans l'eau froide, leur solution concentrée gélatinise plus difficilement et surtout très lentement.

Dans une première expérience, l'un des produits, en solution aqueuse, facilement observable, a donné :

$$\alpha_j = + 0^{\circ},444 \quad l = 2^{cc} \quad v = 45^{cc} \quad p = 4^{gr} \\ [\alpha]_j = + 2^{\circ},5$$

et le second :

$$\alpha_j = + 0^{\circ},555 \quad l = 2^{cc} \quad v = 10^{cc} \quad p = 0^{gr},405 \\ [\alpha]_j = + 6^{\circ},85$$

Dans deux autres expériences, les produits possédant des caractères semblables aux précédents ont été isolés. L'observation des solutions aqueuses a donné des déviations trop faibles pour servir utilement au calcul du pouvoir rotatoire. Cependant les

solutions étaient aussi concentrées que dans la première expérience. Néanmoins, les substances étaient évidemment dextrogyres.

Enfin, dans une quatrième expérience, la matière absolument incolore, dans une dissolution contenant 4 gr. 6 de matière active dans 45 centimètres cubes, n'a pas donné de déviation appréciable à droite.

Le fait de voir des produits si semblables par leurs propriétés, différer autant par leur pouvoir rotatoire, lesquels ont varié de 0° à + 7° environ, m'avait vivement frappé et je me demandais si je n'avais pas affaire à un mélange de deux matières à pouvoirs rotatoires inégaux se compensant. J'ai essayé de résoudre ce problème en fractionnant les précipitations des solutions aqueuses par des additions ménagées d'alcool.

Parmi les produits de ces précipitations fractionnées, j'ai isolé une première matière se séparant sous forme gommeuse, se dissolvant facilement dans l'eau à 40° cent., et gélatinisant avec difficulté et à la longue. Elle a donné :

$$\alpha_j = - 1^{\circ},665 \quad l = 2 \quad v = 2^{cc} \quad p = 0^{gr},085 \\ [\alpha]_j = - 1^{\circ},96 \quad (1)$$

La matière était très pure, absolument dépourvue de cendres.

Il existe donc une lichénine lévogyre. Ce fait m'a paru si intéressant et si remarquable que pour le vé-

(1) J'ai négligé les matières dextrogyres séparées dans ces précipitations.

rifier j'ai fait une seconde opération dans les mêmes conditions. La matière isolée était aussi soluble dans l'eau à 40° centigr. et gélatinisait très difficilement. Elle s'est trouvée assez soluble dans l'eau froide pour la décolorer encore davantage par le noir animal. Elle précipitait par l'alcool, mais le précipité était blanc et pulvérulent au lieu d'être gommeux. Trouvé :

$$\alpha_j = -0^{\circ},833 \quad l = 50 \quad v = 50^{\text{cc}} \quad p = 0^{\text{gr}},22$$
$$[\alpha]_j = -3^{\circ},78$$

L'existence de ces produits lévogyres, doués des mêmes propriétés que les lichénines dextrogyres, explique comment il se fait qu'on peut obtenir des lichénines à pouvoirs rotatoires nuls ou très faibles à droite.

Je ne donne pas ces pouvoirs rotatoires comme appartenant à des matières définies. Ces substances sont probablement elles-mêmes des mélanges. Du reste, nous les étudierons plus loin et nous verrons qu'elles possèdent encore d'autres propriétés remarquables.

En résumé, de ces expériences il résulte que la lichénine des auteurs purifiée doit exercer une action sur la lumière polarisée, puisque ses modifications simples, correspondant à celles de la fécule, sont douées de cette propriété.

La petitesse des rotations observées en opérant sur la lichénine des auteurs ne tenait donc pas seulement à la difficulté des observations, mais à la nature même des choses, puisque tout en étant dextrogyre, le pouvoir rotatoire est celui d'un mélange contenant plus ou moins d'une substance lévogyre.

Il était important néanmoins de connaître le pouvoir rotatoire avant toute transformation. N'ayant pas réussi à le prendre directement en solution aqueuse, j'ai pensé à le déterminer en solution potassique, en solutions pouvant être obtenues parfaitement fluides et limpides.

DU POUVOIR ROTATOIRE DE LA LICHÉNINE EN SOLUTION
POTASSIQUE.

Les expériences dont je vais rendre compte m'ont conduit aux mêmes conséquences générales que les précédentes, savoir : que la lichénine des auteurs, purifiée de matière amylacée, ne possède pas un pouvoir rotatoire constant; mais elles ont révélé, en outre, ce fait intéressant que la masse de la potasse a une grande influence sur l'intensité du pouvoir rotatoire, quoique dans un autre sens que pour la fécule.

1^{re} Expérience. — De la lichénine blanche et spongieuse est desséchée à 140° jusqu'à poids constant. On en pèse 2^{gr} qui sont délayés dans l'eau distillée froide, on y ajoute de la potasse caustique jusqu'à dissolution complète. Le volume de la liqueur est de 70 centimètres cubes. Trouvé :

$$\alpha_j = + 0^{\circ},555 \quad l = 2 \quad v = 70^{\text{cc}} \quad p. = 2^{\text{gr}} \\ [\alpha]_j = + 9^{\circ},7$$

Dans deux autres déterminations sur la même substance et dans les mêmes conditions, le pouvoir rotatoire a été trouvé pour l'une + 10°, dans l'autre

+ 11°1. La moyenne des trois déterminations conduit au pouvoir rotatoire :

$$[\alpha]_j = + 10^{\circ},27$$

2^e *Expérience*. — De la lichénine d'une autre préparation, séchée à 100° jusqu'à poids constant, est dissoute dans la potasse caustique ; mais comme la matière est moins dure et moins dense que celle qui est séchée à 140°, la dissolution se fait bien plus facilement et la quantité de potasse employée est bien plus faible. Trouvé :

$$\alpha_j = + 0^{\circ},28 \quad l = 2 \quad v = 50^{\text{cc}} \quad p = 1^{\text{gr}},585$$

$$[\alpha]_j = + 4^{\circ},4$$

3^e *Expérience*. — Il s'agit de la même lichénine que dans la première expérience. Elle a été desséchée à 120° jusqu'à poids constant. Par des expériences préliminaires on avait déterminé la quantité minima de potasse caustique nécessaire pour opérer la dissolution de la matière préalablement gonflée dans l'eau. Cette quantité minima était bien inférieure à celle employée dans la première expérience, savoir : 1 gr. 4 pour 2 gr. de lichénine. Trouvé :

$$\alpha_j = + 0^{\circ},66 \quad l = 2 \quad v = 50^{\text{cc}} \quad p = 2^{\text{gr}}$$

$$[\alpha]_j = + 8^{\circ},2$$

Cette dernière expérience montre bien : 1° que le pouvoir rotatoire de la lichénine varie avec la quantité de potasse employée à la dissoudre, diminuant quand celle-ci diminue ; 2° l'ensemble des expériences prouve que le pouvoir rotatoire de la lichénine est variable par lui-même pour deux échantillons différents,

variation qui peut aller du simple au double, ainsi que cela résulte de la seconde et de la première expérience.

L'augmentation du pouvoir rotatoire sous l'influence de quantités croissantes de potasse n'est pas telle cependant qu'elle explique les différences trouvées entre les expériences 2 et 1, puisque pour la même lichénine (expériences 1 et 3) la variation n'a été que de deux degrés, tandis qu'elle est de 6° entre les expériences 1 et 2.

Le fait de l'augmentation du pouvoir rotatoire par la potasse ressortira avec plus d'évidence encore de l'étude de l'influence de cette base sur les lichénines lévogyres obtenues par l'action de l'acide sulfurique.

Reprenons l'expérience de la page 22. La solution aqueuse de la matière avait donné une déviation de -1°,665. On ajoute à la solution un petit fragment de potasse ne modifiant pas sensiblement son volume : on observe et on constate que la rotation a passé de gauche à 0°. Ajouté alors une seconde quantité de potasse égale à la première et observé de nouveau. Or, malgré l'augmentation sensible du volume, la rotation passa nettement à droite et la moyenne de plusieurs observations m'a donné + 0°28. J'ajoute que ces solutions étaient très facilement observables, étant parfaitement limpides.

Prenons de même l'expérience de la page 23 : la rotation était de - 0°,833 et le pouvoir rotatoire -3°,78. On ajoute 2 grammes de potasse caustique par 10 centimètres cubes de la solution et observé. La

rotation avait, pareillement, nettement passé à droite et était devenue $+ 0^{\circ},78$. Calculons avec ces nouvelles données, en tenant compte de l'augmentation du volume, le pouvoir rotatoire de la substance :

$$\begin{aligned}\alpha_j &= + 0^{\circ},78 \quad l = 50 \quad v = 55^{\text{cc}} \quad p = 0^{\text{gr}},22 \\ [\alpha]_j &= + 3^{\circ},9\end{aligned}$$

Il n'est donc pas douteux que, sous l'influence de la potasse le pouvoir rotatoire de la lichénine s'élève et que pour les modifications lévogyres de cette substance, il change de signe.

C'est ici le lieu de comparer de nouveau la lichénine à la fécule. Tandis que le pouvoir rotatoire de cette dernière est abaissé par une addition de potasse, celui de la lichénine s'élève. Il y a encore une autre différence à ce point de vue entre les déviations des solutions alcalines de fécule et celles de lichénine : c'est qu'en étendant d'eau les solutions alcalines, les déviations augmentent pour la fécule, diminuent pour la lichénine.

CHAPITRE VI

LA LICHÉNINE DES AUTEURS N'EST PAS UN PRINCIPE IMMÉDIAT HOMOGÈNE (1)

Nous venons de voir qu'en cherchant à déterminer le pouvoir rotatoire de la lichénine privée du fécule, nous n'avons jamais pu arriver à un nombre constant et que les différences entre les pouvoirs rotatoires peuvent varier du simple au double. A quoi tiennent ces différences? On peut à cet égard émettre deux hypothèses :

1° La lichénine ne serait pas un principe immédiat homogène, mais un mélange de deux ou plusieurs substances douées de pouvoirs rotatoires différents. Cette hypothèse peut être admise puisque nous savons que le lichen d'Islande est formé par l'association de deux végétaux qui peuvent donner chacun des produits qui leur sont propres et qui restent mélangés après l'extraction de ce que l'on appelle lichénine, la quantité relative de ces matières pouvant varier selon que l'algue ou le champignon prédominent dans l'association.

(1) J'entends parler ici de la lichénine privée de fécule ; la non-homogénéité dont il s'agit ne tient donc plus à la présence de la matière amylacée.

2° La lichénine serait encore un mélange, non que la substance contenue dans le végétal ne soit unique, mais parce que dans les traitements pour l'extraire et la purifier, la substance préexistante subirait certaines transformations. Ici aussi la variabilité du pouvoir rotatoire serait expliquée par la proportion plus ou moins grande de la matière transformée existant dans le mélange et produite par l'application plus moins prolongée de la chaleur pendant l'extraction.

Pour ma part, je pencherais plutôt vers la première hypothèse : en effet, la lichénine des auteurs est une matière peu altérable à 100° et dans toutes les opérations pour l'extraire, j'ai évité le plus possible l'action prolongée de l'ébullition.

Quoiqu'il en soit, j'ai tenté d'opérer la séparation des produits variés qui par hypothèse peuvent exister dans le mélange ou qui auraient pu prendre naissance pendant le traitement pour extraire la lichénine.

Or, d'une part, on sait que l'action de la chaleur sur la matière amylacée a pour effet de la transformer d'abord en modifications solubles, puis en composés dextriniques. M. A. Béchamp a nettement séparé les modifications solubles de la fécule des dextrines qui peuvent l'accompagner en traitant le mélange par un excès d'eau de baryte saturée : la fécule soluble forme avec cette base une combinaison insoluble dans un excès d'eau de baryte.

Les solutions de lichénine, traitées de la même façon, ne précipitèrent pas par l'eau de baryte même

employée en grand excès. Cela prouve, une fois de plus, contre l'opinion de M. Maschke que la lichénine n'est pas une modification soluble de la féculé.

D'autre part, on sait que les solutions de diverses substances organiques ne sont pas également précipitables par les acétates de plomb à divers degrés de basicité, ni dans les mêmes conditions. Selon les auteurs, la lichénine serait précipitée par l'acétate de plomb (Blondel), par l'extrait de saturne (Guérin-Warry). Je me suis assuré, par des expériences préliminaires, que l'acétate de plomb ne trouble pas les solutions de lichénine, tandis que l'extrait de saturne y produit un précipité abondant ; mais Guérin-Warry ne s'est pas assuré que toute la matière dissoute avait été séparée. En réalité, il reste beaucoup de matière organique en solution. Il s'agissait de savoir si cette matière était la même que celle du précipité.

De l'action de l'extrait de saturne et de l'extrait de saturne ammoniacal sur les solutions de lichénine. — Soit la lichénine dont il a été question (page 25) dont le pouvoir rotatoire en solution potassique était $+ 8^{\circ},2$.

10 gr. de cette lichénine sont dissous dans l'eau bouillante et la solution étendue d'eau tiède pour faire 1000^{cc}, dans le but de retarder le plus possible la gélatinisation. La liqueur étant ensuite refroidie jusqu'à environ 20° cent., on y ajoute avec précaution et peu à peu de l'extrait de saturne officinal étendu

de son volume d'eau distillée, en ayant soin de remuer le mélange par de brusques agitations. Il se produit en effet un précipité abondant, qui se ramasse rapidement en masse gommeuse au fond du vase. Les brusques agitations ont pour effet de diviser le précipité, ce qui permet de n'ajouter que la quantité strictement nécessaire d'acétate tribasique, dont il faut éviter d'ajouter un excès. Le précipité plombique obtenu est insoluble dans l'eau froide et l'eau bouillante. On le lave à l'eau froide en le malaxant, en répétant quatre ou cinq fois l'opération. Les eaux de lavage sont réunies au liquide séparé du précipité. Après le lavage la masse du précipité plombique est grisâtre et a la consistance du caoutchouc.

Aux liqueurs précédentes on ajoute de l'extrait de saturne fortement ammoniacal (on le forme au moment même en ajoutant à l'extrait de saturne de l'ammoniaque caustique jusqu'à ce que le mélange commence à blanchir); cette addition provoque la formation d'un second précipité aussi abondant que le premier, mais d'aspect très différent : il est très blanc, floconneux et ne se réunit pas en masse compacte comme le premier. Il est jeté sur un filtre, lavé à l'eau distillée froide, à l'abri du contact de l'air, jusqu'à ce que les eaux de lavage ne soient plus alcalines.

Je me suis assuré que les liqueurs séparées du second précipité, débarrassées de plomb par l'hydrogène sulfuré et évaporées à siccité, ne laissent pour résidu que des traces de matière organique : la tota-

lité de lichénine a donc été enlevée par les précipitations successives.

Traitement du précipité obtenu par l'extrait de saturne. — Il est divisé autant possible, délayé dans l'eau distillée et additionné d'acide acétique pur de manière à rendre le liquide légèrement acide : on chauffe au bain-marie à 40° ou 50° cent. en remuant sans cesse ; à mesure que la dissolution s'opère, les fragments deviennent translucides sur les bords. S'il est nécessaire, on ajoute un peu d'acide jusqu'à ce que tout soit dissous. On ajoute alors assez d'alcool pour précipiter toute la matière organique, en ayant soin de le verser peu à peu en brassant, de façon que le précipité soit aussi divisé que possible et son lavage complet plus facile. Celui-ci est entier lorsque l'alcool ne noircit plus par l'hydrogène sulfuré. La matière est ensuite séchée dans le vide.

Pour séparer la lichénine du précipité plombique, j'ai employé de préférence l'acide acétique parce qu'il n'a pas d'action sur elle et parce que l'acétate neutre de plomb est facilement soluble dans l'alcool.

Propriétés de cette substance. — Sa dissolution aqueuse gélatinise par le refroidissement et sa gelée est grisâtre ; 2 gr. de cette matière, desséchés à 140°, sont dissous dans l'eau par 1 gr. 4 de potasse sous le volume de 50 cent. cubes. La solution est très visqueuse ; il est impossible de l'observer dans le tube de 50 centimètres ; même dans celui de 20 cent., elle paraît rouge, ce qui rend l'observation polarimétrique très difficile ; les lectures les plus attentives

ont donné des rotations variant entre 0° et $+0,2$; la moyenne de ces rotations est $+0,13$. Données pour le calcul du pouvoir rotatoire :

$$\alpha_j = +0,13 \quad l = 2 \quad v = 50^{\circ} \quad p = 2^{\text{gr}} \\ [\alpha]_j = +1,6$$

Le pouvoir rotatoire de cette matière en solution potassique est donc plus faible que celui de la matière initiale, quelles que soient les difficultés de l'observation.

Traitement du précipité obtenu par l'action de l'extrait de saturne ammoniacal. — Il est traité comme le premier. La dissolution est incomparablement plus rapide. Après précipitation par l'alcool et lavage avec ce véhicule, la matière est pareillement desséchée dans le vide.

Après dessiccation à 140° centigr., 2 gr., de matière sont dissous par 1 gr. 4 de potasse et on fait 50 cent. cubes. La solution est bien moins visqueuse que la précédente ; l'observation polarimétrique est plus facile, la liqueur étant peu colorée. Les rotations déterminées étaient comprises entre $+1,11$ et $+1,332$; la moyenne est $+1,223$. Données pour le calcul :

$$\alpha_j = +1,223 \quad l = 2 \quad v = 50^{\circ} \quad p = 2^{\text{gr}} \\ [\alpha]_j = +15,28$$

Les solutions aqueuses refroidies gélatinisent. Il est digne d'intérêt que le pouvoir rotatoire de cette matière soit bien plus grand que celui de la lichénine dont elle est issue.

Remarque. — Les quantités des deux substances isolées, des deux précipités plombiques sont sensiblement égales. C'est à dessein que leurs pouvoirs rotatoires ont été déterminés dans les mêmes conditions que pour la matière initiale. Puisque tout est semblable dans les trois déterminations, il est facile de voir qu'il est possible de trouver par le calcul, quel serait le pouvoir rotatoire du mélange à poids égaux des deux substances isolées ; ce pouvoir rotatoire doit être leur moyenne, savoir :

$$\frac{1,6 + 15,28}{2} = + 8^{\circ},17$$

c'est-à-dire sensiblement le pouvoir rotatoire $+ 8^{\circ},2$ de la lichénine employée.

Il est donc prouvé que la lichénine des auteurs n'est pas un principe immédiat homogène, puisqu'elle est résoluble, sans action chimique énergique, en deux produits de propriété chimique et physique très différentes, comme de précipiter ou de ne pas précipiter par l'extrait de saturne et de posséder des pouvoirs rotatoires très inégaux.

Le dernier fait explique, indépendamment de toute transformation, l'existence, dans le lichen et la lichénine, de deux principes immédiats différents à pouvoirs rotatoires inégaux, de propriétés physiques analogues, la gélatinisation, qui constituent les lichénines des auteurs dont les pouvoirs rotatoires ne sont pas les mêmes : en effet, que l'un ou l'autre de ces principes y prédomine, et les pouvoirs rotatoires

varieront. Il aurait été intéressant d'étudier chacune de ces substances, malheureusement le temps ne me l'a pas permis.

Dans la suite il ne s'agira que de la lichénine obtenue directement du lichen après purification par la diastase et par la potasse.

CHAPITRE VII

DE L'ACTION DE L'ACIDE SULFURIQUE ÉTENDU SUR LA LICHÉNINE

J'ai déjà fait pressentir que les acides n'agissaient que très lentement sur la lichénine. En premier lieu, l'acide chlorhydrique froid et fumant la dissout en formant ensuite une gelée persistante ; l'acide acétique, même à 120°, n'en opère pas la transformation. En second lieu, l'acide sulfurique étendu et bouillant la transforme peu à peu en produits qui correspondent aux termes que l'on obtient par l'action de cet agent sur la fécule : un terme plus soluble qui rappelle encore la lichénine, des composés analogues aux dextrines, enfin un glucose.

1^{re} Expérience. — 41 grammes de lichénine sont dissous dans 1,500 centimètres cubes d'eau distillée bouillante additionnés de 5 gr. d'acide sulfurique concentré. On fait bouillir pendant une heure à feu nu et on laisse refroidir. Au bout de 12 heures la masse se trouve prise en gelée ; la gelée divisée par le battage

est jetée sur un filtre, et, étant égouttée, mise de nouveau à bouillir pendant une heure avec la même eau acidulée. Les liqueurs filtrées de la première ébullition et les nouvelles sont mélangées et le tout saturé à chaud par le carbonate de baryte. On filtre bouillant et la solution neutre, abandonnée au froid (+ 4° centigrades) se trouve prise en gelée après 18 heures. On jette sur un filtre, dans le même lieu, et on lave à l'eau froide à + 4°. Les eaux de lavage, réunies aux liqueurs séparées de la gelée sont concentrées à l'étuve à 40° centigrades.

Des propriétés de la matière gélatinisante après l'action de l'acide sulfurique étendu. — Elles sont bien différentes de celles de la lichénine employée. En premier lieu, cette matière se dissout facilement dans l'eau à 40° ou 50° centigrades ; la gélatinisation de sa solution, relativement concentrée, ne s'opère qu'avec lenteur, ce qui permet de filtrer facilement sa solution aqueuse à température peu élevée. En second lieu, elle se dissout avec une grande facilité dans la potasse caustique et la quantité de celle-ci pour opérer la dissolution est plus faible que pour la lichénine initiale ; et cette solution, incolore, est presque dépourvue de viscosité. En troisième lieu, elle est précipitable de ses solutions aqueuses par l'alcool, en petites granulations et non pas en masse spongieuse comme la lichénine normale.

C'est là la matière dont j'ai déjà parlé dans la partie de ce travail relative à la détermination du pouvoir rotatoire de la lichénine, dont 4 gr. 6, dissous

dans 55 centimètres cubes d'eau distillée n'a pas donné de rotation appréciable à droite. Évidemment, la matière qui forme cette gelée est déjà une modification de la lichénine, un produit que je rapprocherais volontiers de la fécule soluble, du ligneux soluble, ou plutôt analogue à cette modification de la fécule, insoluble à froid, soluble à chaud, appelée *granules de Jacquelain*. Ce rapprochement est d'autant plus naturel que cette matière se colore en bleu par l'iode, exactement dans les mêmes conditions que la lichénine initiale dont elle provient, de même que la fécule soluble ou les granules de Jacquelain, le ligneux soluble, se colorent en bleu par l'iode, dans les mêmes circonstances que la fécule et le ligneux dont ils proviennent. Pour abréger, nommons-la : lichénine α .

Traitement des eaux mères séparées de la lichénine α . — Ces eaux concentrées ont été évaporées presque à sec. Le résidu refroidi à 4° est repris par de l'eau très froide en aussi petite quantité que possible : un peu de matière refuse de se dissoudre et se sépare sous forme de gelée. On jette sur un filtre et lave à l'eau très froide. Examinons cette gelée.

Propriétés de la lichénine β . — La gelée se dissout dans l'eau à 20°. On la précipite de la solution par l'alcool, et on laisse reposer 48 heures. On jette sur un filtre et on lave à l'alcool. Le précipité essoré se dissout rapidement dans l'eau à 40° et 30 centimètres cubes de la solution contenant 1 gr. 5 de substance ne prennent plus en gelée, à + 4°, même après 48 heures. La même solution observée dans

un tube de 30 centimètres ne donne pas de déviation appréciable au polarimètre. La matière est donc très voisine de la lichénine α , mais plus soluble qu'elle, constituant un terme plus avancé de transformation. Cependant c'est encore un isallotrope de la lichénine, car traitée par l'iode dans les mêmes conditions que celles-ci, elle donne la même coloration bleue. C'est pour cela que je l'ai appelée lichénine β .

Des eaux mères séparées de la lichénine β . — Ces eaux sont additionnées d'environ deux fois leur volume d'alcool à 94°. Le mélange se trouble et au bout de 36 heures de repos, il se sépare une petite quantité de matière qui, après examen, est reconnue en tout semblable à la lichénine β . Les liqueurs alcooliques décantées sont encore additionnées du même volume d'alcool : il ne se sépare plus que des traces de matière.

Les nouveaux liquides alcooliques sont distillés et le résidu évaporé au bain-marie en consistance de sirop épais.

Le sirop est repris par l'alcool à 94° centés. bouillant. On obtient ainsi :

- 1° Un produit insoluble ;
- 2° Un produit se déposant par le refroidissement ;
- 3° Une solution alcoolique.

I. — *Produit insoluble dans l'alcool à 94° bouillant.*

— Le résidu est coloré en brun foncé. En le broyant avec de l'alcool à 94°, on le réduit en une masse dure : celle-ci, reprise par un peu d'eau se liquéfie et pour

la purifier davantage, on la reprend par l'alcool à 94°. Ce traitement est répété cinq fois. La matière est alors dissoute dans l'eau, décolorée par le noir animal et observée. Trouvé :

$$\alpha_D = + 9^{\circ},44 \quad l = 2 \quad v = 2^{cc} \quad p = 0^{gr},56 \quad \text{cendres } 0^{gr},02 \\ [\alpha]_D = + 16^{\circ},8$$

Mais la matière pouvait encore contenir, malgré les lavages soignés, une petite quantité de glucose, le terme ultime des transformations. Pour l'en débarrasser, la solution est mise à fermenter avec la levure de bière dans les conditions normales : quelques bulles de gaz se sont dégagées. Le liquide filtré doit être débarrassé de matériaux solubles que la levure y a introduits. Pour cela on traite, avec précaution par l'extrait de saturne étendu pour éviter de redissoudre le précipité qui se forme. Le nouveau liquide filtré est privé de plomb par l'hydrogène sulfuré. Celui-ci étant chassé par l'ébullition, la nouvelle liqueur est évaporée en consistance de sirop épais, lequel à son tour est de nouveau repris par l'alcool à 94° centigrades pour enlever la glycérine, l'acide succinique, etc., provenant de la fermentation alcoolique. Le résidu redissous dans l'eau distillée, décoloré par le noir animal, est observé. Trouvé :

$$\alpha_D = + 3^{\circ},83 \quad l = 2 \quad v = 2^{cc} \quad p = 0^{gr},224 \quad \text{cendres } 0,0006 \\ [\alpha]_D = + 17^{\circ},1$$

Le pouvoir rotatoire n'a pas sensiblement varié ; en effet, la matière ne devait contenir que des traces de glucose ; d'ailleurs, pendant la fermentation, il ne

s'est dégagé que quelques bulles d'acide carbonique.

Il importe de noter, que ce produit absolument dépourvu de glucose, réduit le réactif cupropotassique, mais seulement à l'ébullition, c'est-à-dire autrement que le glucose. Cette propriété appartient aux dextrines de la fécule, lesquelles comme M. A. Béchamp l'a démontré depuis longtemps, réduisent seulement ce réactif à l'ébullition. La matière dont il s'agit peut donc être considérée comme une dextrine de lichénine, mais ne se confondant pas avec celle de la fécule dont les pouvoirs rotatoires vont de $+120^{\circ}$ à $+180^{\circ}$. Remarquons encore avant de passer outre, que, tandis que les pouvoirs des produits de transformation de la fécule vont, en diminuant de la fécule au glucose, ceux de la lichénine s'élèvent.

II. — *Produit se déposant par le refroidissement de la solution alcoolique.* — Après lavage à l'alcool à 94° froid, le produit dissous dans l'eau, décoloré au noir animal, est observé. Trouvé :

$$\alpha_j = + 9^{\circ},77 \quad l = 2 \quad v = 2^{cc} \quad p = 0^{gr},485 \quad \text{cendres } 0^{gr},01 \\ [\alpha]_j = + 20^{\circ},1$$

Ce produit pouvant encore contenir du glucose a été traité comme ci-dessus par la levure de bière, etc. Trouvé :

$$\alpha_j = + 6^{\circ},16 \quad l = 2 \quad v = 2^{cc} \quad p = 0^{gr},347 \quad \text{cendres } 0^{gr},003 \\ [\alpha]_j = + 17^{\circ},7$$

Si après la fermentation le pouvoir rotatoire se

trouve moindre, c'est qu'en effet il y avait plus de glucose : ce dont a témoigné le dégagement plus abondant d'acide carbonique. La matière après la fermentation réduit le réactif cupropotanique dans les mêmes conditions que la précédente : elle en est en effet très voisine. Les deux substances ont d'ailleurs l'aspect ordinaire des dextrines de fécule.

III. — *Liqueurs alcooliques*. — Elles sont distillées et le résidu mis à concentrer à l'étuve à 40°. Peu à peu se séparent quelques mamelons de glucose dont la cristallisation est entravée par une dextre dont il sera parlé plus loin.

J'ai vérifié ces faits en tâchant de multiplier le plus possible les moyens de séparation.

Seconde expérience. — 150 gr. de lichénine sont délayés dans 6 litres d'eau distillée acidulés par 15 grammes d'acide sulfurique concentré. Le mélange est d'abord chauffé au bain de chlorure de calcium, jusqu'à liquéfaction ; après cela on chauffe à l'ébullition à feu nu pendant trois heures. On sature par le carbonate de baryte. Les liquides, à peine colorés, sont évaporés au bain-marie jusqu'à 500 centimètres cubes environ. Abandonné au refroidissement, le liquide se prend, à la température de + 5° centigrades, après 18 heures, en une gelée peu résistante.

La gelée bien battue, additionnée d'eau très froide, est jetée sur un filtre. La gelée étant parfaitement égouttée, *les eaux mères* sont mises à part. La gelée est ensuite lavée trois fois à l'eau froide : mis à part ces *premières eaux de lavage*. Enfin le lavage est

continué et on met encore à part ces *dernières eaux de lavage*.

Examinons successivement la gelée et les diverses solutions qu'on en a séparées.

Gelée. — La gelée ainsi lavée est incolore et seulement translucide. Elle est encore purifiée en la dissolvant dans la potasse caustique, sursaturant celle-ci par l'acide acétique et précipitant par l'alcool. Le précipité n'est pas floconneux comme pour la lichénine, mais grenu. Après lavage complet à l'alcool, il est séché dans le vide, puis à 140° centig.; 4 gr. sont alors dissous dans la moindre quantité de potasse, sous le volume de 46 centimètres cubes Trouvé :

$$\alpha_j = + 0^{\circ},444 \quad l = 2 \quad v = 45^{\circ} \quad p = 4^{\text{gr}} \text{ cendres nulles} \\ [\alpha]_j = + 2^{\circ},49$$

La matière isolée de la solution alcaline se dissout facilement dans l'eau à la température de 20° et gélatinise difficilement à plus basse température et la gelée n'est que translucide. Par l'iode, dans les circonstances indiquées, la matière se colore en violet rougeâtre et non plus en bleu comme la précédente. Sa solution potassique, évaporée, brunit à 40° centigrades : ce qui n'arrive pas pour la lichénine.

Eaux mères. — Elles sont additionnées seulement de deux volumes d'alcool à 94° pour ne précipiter que les matières insolubles dans ce milieu. On obtient en effet un précipité peu abondant qu'on recueille et lave à l'alcool. Il est redissous dans le moins d'eau possible ; la solution gélatinise à la longue en gelée transparente, mais il est assez soluble pour

qu'on puisse l'observer en solution aqueuse. Trouvé :

$$\alpha_j = + 0^{\circ},555 \quad l = 2 \quad v = 10^{\text{cc}} \quad p = 0^{\text{gr}},405 \\ [\alpha]_j = + 6^{\circ},8$$

Remarque. — La solution est concentrée à l'étuve à 40° puis abandonnée dans un milieu froid à + 4° : elle gélatinise. La gelée étant battue, on jette sur un filtre. Le liquide filtré dévie à gauche le plan de polarisation, ce qui force d'admettre que la substance ayant un pouvoir rotatoire de + 6°,8 est un mélange d'un produit droit et d'un produit gauche ; mais la rotation à gauche est trop faible pour déterminer le pouvoir rotatoire de la matière lévogyre dissoute.

Premières eaux de lavage. — C'est dans ces eaux de lavage que j'ai pour la première fois pu constater nettement l'existence d'un produit déviant à gauche. Les eaux sont concentrées à 40°, puis précipitées par l'alcool à 94° de façon à ne pas précipiter les composés dextriniques. Il se sépare effectivement une substance d'aspect gommeux, soluble dans l'eau à 40° et gélatinisant par le froid si la solution est suffisamment concentrée. Elle est purifiée comme à l'ordinaire par dissolution dans la potasse caustique, sur saturation par l'acide acétique et précipitation par l'alcool. La substance est dissoute dans l'eau à 40° et observée à la température ordinaire. Trouvé :

$$\alpha_j = - 1^{\circ},665 \quad l = 2 \quad v = 2^{\text{cc}} \quad p = 0^{\text{gr}},085 \\ [\alpha]_j = 1^{\circ},96$$

J'ai voulu savoir quelle serait l'influence de la potasse caustique sur cette matière au point de vue de son action sur la lumière polarisée. A la solution

précédente, ajouté un fragment de potasse assez petit pour ne pas changer sensiblement son volume : la rotation devient presque nulle. La quantité de potasse est alors doublée et la déviation passe à droite. En négligeant la très minime augmentation de volume, trouvé :

$$\alpha_j = + 0^{\circ},28 \quad l = 2 \quad v = 2^{\text{cc}} \quad p = 0^{\text{gr}},085 \\ [\alpha]_j = + 3^{\circ},28$$

Tels sont les détails de l'expérience déjà relatée page 22.

Dernières eaux de lavage. — Elle sont concentrées à 40° comme les premières jusqu'à ce qu'elles gélatinisent par le refroidissement. La gelée séparée est redissoute dans l'eau précipitée par l'alcool et purifiée ainsi qu'il a été dit plus haut. La matière, dans la dernière précipitation par l'alcool, se sépare sous la forme d'une poudre blanche. La dissolution aqueuse de celle-ci, suffisamment concentrée, donne une gelée incolore et transparente. Les solutions potassiques sont incolores et très peu visqueuses. Son pouvoir rotatoire en solution aqueuse est le suivant :

$$\alpha_j = - 0^{\circ},833 \quad l = 50 \quad v = 50^{\text{cc}} \quad p = 0^{\text{gr}},22 \quad \text{cendres nulles} \\ [\alpha]_j = - 3^{\circ},78$$

Ajouté 2 gr. de potasse caustique solide à la solution et, considérant que le volume n'a pas sensiblement varié, trouvé :

$$\alpha_j = + 0^{\circ},78 \quad l = 50 \quad v = 50^{\text{cc}} \quad p = 0^{\text{gr}},22 \\ [\alpha]_j = + 3^{\circ},54$$

Il est donc constant que sous l'influence de la potasse caustique le pouvoir rotatoire de la lichénine

s'élève en général et que la rotation pour les lévogyres passe à droite. Il est donc probable que le produit gommeux séparé par l'extrait de saturne (page 33), ayant un pouvoir rotatoire nul ou très faible en solution potassique, peut être une substance lévogyre, dont la rotation a passé à droite sous l'influence de la potasse, ce qui démontrerait *qu'il existe dans la lichénine elle-même un produit lévogyre et un dextrogyre.*

Je répète encore que je ne donne pas ces nombres comme caractérisant des matières définies, mais comme démontrant d'une façon incontestable l'existence de matières lévogyres et dextrogyres par elles-mêmes, parmi les produits de transformation de la lichénine sous l'influence de l'acide sulfurique.

Le fait de voir une matière lévogyre devenir dextrogyre sous l'influence de la potasse caustique est certainement remarquable, mais n'est point isolé; on sait que les pouvoirs rotatoires de certaines substances peuvent diminuer, augmenter ou changer de signe dans leurs combinaisons avec des matières minérales. On sait, par exemple, pour l'asparagine, qu'elle est lévogyre ou dextrogyre selon qu'elle est combinée avec un alcali ou un acide :

Asparagine en solution sodique	[α]	= —	7°,5
Id.	Id.	ammoniacale . . .	Id. = — 41°,2
Id.	Id.	nitrique	Id. = + 35°,4
Id.	Id.	chlorhydrique. . .	Id. = + 34°,4

Traitement des eaux mères alcooliques. — Toutes les liqueurs alcooliques des traitements précédents sont réunies, distillées, et le résidu évaporé en consis-

tance de miel. La masse est reprise par l'alcool à 94° bouillant et les solutions alcooliques refroidies additionnées d'éther.

I. — Produit insoluble dans l'alcool à 94° centés. bouillant. — Dextrine α .

II. — Produit déposé par le refroidissement de l'alcool. — Dextrine β .

III. — Produit séparé en ajoutant son volume d'éther à la solution alcoolique refroidie. Dextrine γ .

IV. — Solution alcoolique étherée contenant le glucose.

Examinons chacun des produits insolubles dans l'alcool et dans l'alcool étheré. Mais auparavant il faut dire qu'avant de procéder à la détermination du pouvoir rotatoire des substances dextriniques, le glucose qu'elles pouvaient encore retenir avait été détruit par la fermentation avec la levure de bière. Les matières ont été ensuite isolées comme il a été dit plus haut. Ces substances ont toutes l'apparence ordinaire des dextrines de fécule ou de ligneux. Ajoutons que, lorsque cela était nécessaire, leurs solutions ont été décolorées par le noir animal.

I. — *Produit insoluble dans l'alcool à 94° bouillant.*
— Voici les données pour la détermination du pouvoir rotatoire pour des dissolutions de concentration différente :

$$\begin{array}{l} \alpha_j = + 3^{\circ},78 \quad l = 2 \quad v = 2^{cc} \quad p = 0^{gr},245 \quad \text{cendres } 0^{gr},005 \\ \quad \quad \quad [\alpha]_j = + 15^{\circ},4 \\ \alpha_j = + 7^{\circ},2 \quad l = 2 \quad v = 22^{cc} \quad p = 0^{gr},501 \quad \text{cendres } 0^{gr},01 \\ \quad \quad \quad [\alpha]_j = + 14^{\circ},37 \end{array}$$

Moyenne des deux pouvoirs rotatoires $[\alpha]_j = + 14^{\circ},9$

La matière desséchée brunit déjà à 130° ; elle réduit seulement le réactif cupropotassique à l'ébullition.

II. — *Produit déposé par le refroidissement de l'alcool.*

Données pour le calcul :

$$\alpha_j = + 7^{\circ},404 \quad l = 2 \quad v = 2^{cc} \quad p = 0^{gr},390 \quad \text{cendres } 0^{gr},005 \\ [\alpha]_j = + 18^{\circ},2$$

La matière brunit également à 130° et la solution réduit le réactif cupropotassique.

III. — *Produit séparé par l'addition de l'éther à la solution alcoolique.*

Données pour le calcul :

$$\alpha_j = + 13^{\circ},24 \quad l = 2 \quad v = 2^{cc} \quad p = 0^{gr},489 \quad \text{cendres } 0^{gr},01 \\ [\alpha]_j = + 27^{\circ},0$$

Cette matière est bien plus altérable que les précédentes : elle commence à brunir déjà à 100° et réduit le réactif cupropotassique, à la manière du glucose, c'est-à-dire avant l'ébullition.

L'action de l'acide sulfurique sur la lichénine est donc parallèle à celle qu'il exerce sur la matière amy-lacée, produisant des termes de transformation dont les uns peuvent être considérés comme des isallotropes de la lichénine, de la même manière que ceux de la fécule sont des isallotropes de celle-ci ; puis, ensuite, des substances appelées dextrines dont la solubilité est indéfinie. Mais tandis que les pouvoirs rotatoires des dextrines de fécule vont en diminuant

de $+180^{\circ}$ à $+120^{\circ}$, ceux des dextrines de lichénine vont en augmentant de $+15^{\circ}$ à $+27^{\circ}$. Ce dernier fait oblige de rapprocher la lichénine du ligneux, dont les produits de transformation du même ordre ont des pouvoirs rotatoires qui peuvent monter jusque vers $+80^{\circ}$.

CHAPITRE VIII

DU GLUCOSE DE LICHÉNINE

Berzélius, Kirchhoff, Guérin-Varry et les chimistes après eux avaient constaté que la lichénine traitée par l'acide sulfurique étendu produisait du glucose. Berzélius le disait incristallisable ; mais en fait ce glucose n'était pas connu, de même que l'on ne connaissait pas les termes qui précèdent ou accompagnent sa formation.

J'ai déjà montré que ce glucose pouvait cristalliser (voir page 42). Voici comment j'ai réussi à l'isoler, à l'état de pureté. Reprenons pour cela la suite de la seconde expérience concernant l'action de l'acide sulfurique sur la lichénine, savoir l'étude de la solution alcoolique éthérée du dernier traitement.

IV. — *Solution alcoolique éthérée contenant le glucose.* — On la distille, puis le résidu, évaporé à l'étuve à 40° centigr. en consistance sirupeuse est abandonné à cristallisation. Au bout de quelques jours la masse est prise en cristaux mamelonnés et colorés. On les comprime entre des feuilles de papier buvard, et on les redissolvant deux ou trois fois dans de l'alcool à 94° centés. bouillant, on les obtient parfaitement blancs.

A cause du plan de ce travail, j'ai fait une étude particulière de ce glucose; il importait de s'assurer s'il est identique ou non à celui de la fécule.

Rappelons d'abord, en quelques mots, les faits relatifs à l'histoire du glucose de fécule et de celui du ligneux, lesquels sont identiques, pour les rapprocher de ceux que j'ai constatés pour le glucose de lichénine.

Dubrunfaut (1) avait démontré que le glucose de fécule cristallisé, dissous dans l'eau, possédait un pouvoir rotatoire initial qui variait après sa dissolution, pour s'abaisser à un point fixe inférieur. C'est ce que l'on appelle la variation du pouvoir rotatoire du glucose. Dubrunfaut avait constaté en outre que le pouvoir rotatoire initial et le pouvoir rotatoire final étaient entre eux sensiblement dans le rapport de deux à un. M. Pasteur (2) a constaté que le glucosate de chlorure de sodium avait aussi un pouvoir rotatoire variable.

M. A. Béchamp (3) a expliqué ce singulier phénomène. Je vais donner l'expérience de l'auteur. Le glucose cristallisé : $C^{12}H^{12}O^{12} \cdot 2H_2O$, dissous dans l'eau et observé immédiatement, avait pour pouvoir rotatoire :

$$[\alpha]_i = +96^{\circ},44$$

Au bout d'un temps suffisant, à froid, rapidement à l'ébullition, le pouvoir rotatoire était tombé à :

$$[\alpha]_f = +52^{\circ},04$$

(1) Annales de Chimie et de Physique, 3^e série, t. XVIII, p. 99.

(2) Annales de Chimie et de Physique, 3^e série, t. XXXI, p. 92.

(3) Comptes rendus de l'Académie des Sciences, t. XLII, p. 640.

ne variant plus ensuite, ni avec le temps, ni avec la chaleur. Voici les données de la dernière détermination :

$$\begin{aligned} \alpha_D &= + 6^{\circ},8 \quad l = 2 \quad v = 42^{\text{cc}} \quad p = 2^{\text{gr}},744 \\ [\alpha]_D &= + 52^{\circ},04 \end{aligned}$$

Mais ce nombre a été obtenu en supposant que le glucose avait conservé, avec sa constitution cristalline, la composition $\text{C}_{12} \text{H}_{12} \text{O}_{12} \cdot 2 \text{HO}$. Mais si l'on fait l'hypothèse que le glucose cristallisé se soit deshydraté au sein de l'eau, se soit transformé en glucose anhydre $\text{C}_{12} \text{H}_{12} \text{O}_{12}$, c'est-à-dire que le poids 2 gr. 744 de l'observation précédente ait perdu la quantité théorique d'eau qui le fait devenir $\text{C}_{12} \text{H}_{12} \text{O}_{12}$ et soit devenu 2 gr. 4944, on aura pour calculer le pouvoir rotatoire, les données suivantes :

$$\begin{aligned} \alpha_D &= + 6^{\circ},8 \quad l = 2 \quad v = 42^{\text{cc}} \quad p = 2^{\text{gr}},4944 \\ [\alpha]_D &= + 57^{\circ},6 \end{aligned}$$

Ce dernier pouvoir rotatoire serait le pouvoir rotatoire vrai du glucose $\text{C}_{12} \text{H}_{12} \text{O}_{12}$.

L'hypothèse a été vérifiée. Le glucose cristallisé, desséché dans le vide, puis porté à 100° , entre en fusion, perd la quantité théorique d'eau et devient $\text{C}_{12} \text{H}_{12} \text{O}_{12}$ amorphe. Le glucose ainsi traité, c'est-à-dire anhydre, possède en effet le pouvoir rotatoire inférieur au moment même de sa dissolution. Trouvé :

$$\begin{aligned} \alpha_D &= + 6^{\circ},58 \quad l = 2 \quad v = 29^{\text{cc}},5 \quad p = 4^{\text{gr}},684 \\ [\alpha]_D &= + 57^{\circ},63 \end{aligned}$$

c'est-à-dire le pouvoir rotatoire inférieur conforme à l'hypothèse.

Mais, chose remarquable, M. A. Béchamp a constaté que si l'on deshydrate le glucose cristallisé en em-

pêchant sa fusion, il conserve, au moment de sa dissolution aqueuse, son pouvoir rotatoire supérieur pour varier avec le temps et atteindre ensuite la limite inférieure. Pour arriver à ce résultat, le glucose cristallisé et séché dans le vide est desséché ensuite, à 60°, dans un courant d'air sec. On peut alors impunément le chauffer à 100° sans le voir entrer en fusion et en conservant son apparence cristalline; sa composition est cependant la même que celle du glucose fondu, amorphe, c'est-à-dire $C^{12} H^{12} O^{12}$. M. A Béchamp a conclu qu'il existe deux états moléculaires du glucose, l'un non fusible à 100° et possédant un pouvoir rotatoire variable, l'autre fusible à cette température et ne variant plus.

Le glucose cristallisé de ligneux se comporte exactement comme celui de la fécule.

Le glucose de lichénine se comporte-t-il comme ceux-là?

1^{re} Expérience. — Le glucose est séché dans le vide jusqu'à poids constant. On en dissout un poids connu, sous volume déterminé, dans l'eau à la température ordinaire. Trouvé :

$$\alpha_j = + 7^{\circ},77 \quad l = 2 \quad v = 30^{cc} \quad p = 1^{gr},22 \\ [\alpha]_j = + 95^{\circ},5$$

La solution abandonnée à elle-même avait cessé de varier au bout de 18 heures.

$$\alpha_j = + 3^{\circ},94 \quad l = 2 \quad v = 30^{cc} \quad p = 1^{gr},22 \\ [\alpha]_j = + 48^{\circ},4$$

Le pouvoir rotatoire du glucose de lichénine est donc variable.

2^e *Expérience.* — Appliquons à ce glucose les calculs dont nous avons parlé pour celui de la fécule.

1 gr. de glucose de lichénine $C^{12} H^{12} O^{12} 2HO$, perdrait 0 gr. 09 d'eau pour devenir $C^{12} H^{12} O^{12}$.

Or, 1 gr. de glucose de lichénine cristallisé, séché dans le vide, dissous dans l'eau pour faire 25 centimètres cubes, et observé immédiatement, a donné :

$$\alpha_j = + 70,548 \quad l = 2 \quad v = 25^{cc} \quad p = 1^{gr} \\ [\alpha]_j = + 940,33$$

Après 24 heures, la rotation était devenue constante. Trouvé :

$$\alpha_j = + 30,634 \quad l = 2 \quad v = 25^{cc} \quad p = 1^{gr} \\ [\alpha]_j = + 450,4$$

Supposons maintenant que la deshydratation ait eu lieu. Le poids du glucose deshydraté serait 0 gr. 91. Dans ce cas le calcul donne :

$$\alpha_j = + 30,634 \quad l = 2 \quad v = 25^{cc} \quad p = 0^{gr},91 \\ [\alpha]_j = + 490,9$$

3^e *Expérience.* — Vérifions l'hypothèse. J'ai constaté d'abord que le glucose cristallisé de lichénine, séché jusqu'à poids constant dans le vide, ne fond pas à 100° tandis que celui de fécule peut entrer en fusion à 60° lorsqu'on n'a pas soin d'enlever l'eau à mesure qu'elle se dégage. Il faut chauffer le glucose cristallisé de lichénine jusqu'à 130° pour en obtenir la fusion. Celle-ci étant opérée, on le maintient à 100° jusqu'à poids constant. Dans ces conditions, il perd 0 gr. 083 pour 1 gr. La substance fondue,

savoir 0 gr. 917, est dissoute dans l'eau et observée.
Trouvé :

$$\alpha_j = + 3^{\circ},6 \quad l = 2 \quad v = 25^{\text{cc}} \quad p = 0^{\text{gr}},917$$

$$[\alpha]_j = + 49^{\circ},1$$

c'est-à-dire que, comme pour le glucose de fécule fondu, celui de lichénine fondu possède immédiatement le pouvoir rotatoire inférieur et invariable.

4^e *Expérience.* — Mais le glucose de fécule deshydraté sans fusion, avec la composition $\text{C}^{12} \text{H}^{12} \text{O}^{12}$, a conservé, avec sa constitution cristalline, un pouvoir rotatoire variable. Le glucose de lichénine se comporte-t-il de la même manière? Voici la réponse.

1 gr. de ce glucose est chauffé à 100° jusqu'à poids constant. La perte de poids a été de 0 gr. 093; le calcul exigeait 0 gr. 091. Je note qu'il y avait dans la masse desséchée quelques points paraissant avoir subi la fusion. On dissout dans l'eau, mais la dissolution se fait assez lentement, il faut près de 15 minutes. Trouvé :

$$\alpha_j = + 7^{\circ},0 \quad l = 2 \quad v = 25^{\text{cc}} \quad p = 0^{\text{gr}},907$$

$$[\alpha]_j = + 97^{\circ},4$$

Au bout de 24 heures, la rotation était devenue constante. Trouvé :

$$\alpha_j = + 3^{\circ},552 \quad l = 2 \quad v = 25^{\text{cc}} \quad p = 0^{\text{gr}},907$$

$$[\alpha]_j = + 48^{\circ},9$$

c'est-à-dire le pouvoir rotatoire inférieur final.

Le glucose cristallisé de lichénine a donc la composition et la constitution générale du glucose de fécule; mais il en diffère :

1° Parce qu'à l'état cristallisé, il n'entre vraiment en fusion qu'à 130°;

2° Si par son pouvoir rotatoire supérieur, il est semblable à celui de la fécule et du ligneux, il en diffère par son pouvoir rotatoire inférieur, lequel est plus faible d'environ 8°.

Il existe donc un glucose de lichénine : je l'appelle lichénicose.

CHAPITRE IX

DES COMPOSÉS NITRIQUES DE LA LICHÉNINE

La lichénine est certainement, d'après l'ensemble de ce travail, de la nature des substances appelées hydrates de carbone : fécule, gomme, ligneux, inuline, etc. Or tous ces isomères produisent avec l'acide nitrique quelques combinaisons définies que Braconnot avait confondues sous le nom de xyloïdine. Des recherches ultérieures ont démontré que Braconnot s'était trompé et on n'a conservé le nom de xyloïdine qu'au produit qu'il avait obtenu avec la fécule. Schœnbein en découvrant le coton poudre et Pelouze en le trouvant plus riche en dérivé azotique que la xyloïdine, ont démontré que la confusion n'était pas possible. D'autre part, M. A. Béchamp a prouvé que les dérivés nitriques de la gomme, de la dextrine, de l'inuline (1) étaient différents par leur composition et leurs propriétés, et enfin qu'on pouvait obtenir avec la fécule deux dérivés nitrés : la fécule mononitri-

(1) Action des protocels de fer sur la pyroxyline et ses congénères. C. R. t. XXXVII, p. 434.

— Faits pour servir à l'histoire de la fécule, du ligneux, de la gomme, de la dulcine et de la mannite. C. R. t. LXI, p. 255.

— Association Française pour l'avancement des sciences, Congrès du Havre, 1877, p. 346 et 384.

que et la fécule dinitrique, lesquelles possèdent chacune une modification isomérique : la fécule isomono-nitrique et la fécule isodinitrique (1).

Dans le but de comparer encore la lichénine à la fécule, je l'ai soumise à l'action de l'acide nitrique dans les conditions mêmes où avaient été obtenues les combinaisons nitriques de la fécule.

Expérience. — 15 gr. de lichénine spongieuse et très blanche sont chauffés à 100° jusqu'à poids constant. La matière ainsi desséchée a été additionnée, en broyant dans un mortier en porcelaine, d'acide nitrique fumant le plus concentré possible. Par le broiement on évite, autant qu'on peut, la formation de grumeaux. Il a fallu employer 650 gr. d'acide pour arriver à la dissolution complète des 15 gr. de lichénine employée ; encore la solution est-elle visqueuse. On laisse réagir pendant 20 minutes : alors, la solution est filtrée sur du verre concassé pour retenir les particules de lichénine non dissoute. De la solution on fait deux parts égales :

I. — La première moitié est versée dans une grande quantité d'eau distillée comme dans la préparation de la xyloïdine. Il se forme comme pour celle-ci un précipité blanc qui se réunit rapidement au fond du vase. Le précipité est lavé à grande eau, aussi longtemps que l'eau de lavage devient acide, essoré et séché dans le vide sec.

(1) A. Béchamp. Mémoire sur la xyloïdine et sur de nouveaux dérivés nitriques de la fécule. Annales de Chimie et de Physique, 3^e série, t. LXIV, p. 341.

II. — La seconde moitié est additionnée, en agitant sans cesse, de 200 gr. d'acide sulfurique concentré, bouilli. Cette addition détermine la séparation d'un précipité filamenteux blanc qui se tasse peu à peu. Le tout est alors versé dans une grande quantité d'eau et le produit insoluble lavé jusqu'à ce que les eaux de lavage, non seulement ne soient plus acides, mais ne précipitent plus par le chlorure de baryum. Le produit essoré est desséché dans le vide sec.

C'est dans les conditions de cette expérience que M. A. Béchamp a obtenu la fécule dinitrique.

Voici les propriétés des deux composés ainsi formés :

I. — *Produit formé sans addition d'acide sulfurique.* — Il fuse avec une certaine lenteur. Chauffé dans un tube, il fuse en laissant une petite quantité de charbon. Il est insoluble à la fois dans l'alcool, dans l'éther et dans le mélange de ces deux liquides.

Malheureusement je n'ai pas eu le temps d'en faire l'analyse; mais il ne constitue évidemment aucun des composés isonitriques de la fécule, car ceux-ci sont solubles dans un mélange d'alcool et d'éther. Mais en tenant compte de la petite quantité de charbon qu'il laisse quand il a fusé, il me paraît plus voisin de la fécule dinitrique que de la mononitrique et bien différent du composé obtenu avec la lichénine sous l'influence de l'acide sulfurique. En effet, en fusant, la fécule mononitrique laisse beaucoup de charbon, le second composé nitrique de lichénine n'en laisse point.

II.— *Produit obtenu avec addition d'acide sulfurique.* — Il fuse comme la pyroxyline, dans un tube ne laissant que des traces de charbon. Il est soluble dans un mélange d'alcool et d'éther (10 p. éther, 1. p. alcool).

J'ai pu heureusement faire l'analyse élémentaire de ce produit et, si je la publie, c'est que je n'ai aucun doute sur le résultat obtenu.

La matière a d'abord été purifiée en précipitant la dissolution alcoolique étherée et filtrée par l'eau. Cette opération a été répétée trois fois. Finalement le produit lavé à grande eau est encore lavé à l'alcool fort et séché dans le vide jusqu'à poids constant.

Analyse élémentaire :

0 gr. 5 de matière ont donné :

Acide carbonique	0 gr. 49 ¹³
Eau	0 gr. 15

En centièmes :

Carbone	26,1
Hydrogène	3,32

0 gr. 2 de matière ont donné :

Azote	22 ^{cc} à t = 12 ^o ,5 H = 766,5
-----------------	---

d'où

Azote	0 gr. 0263
-----------------	------------

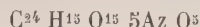
et en centièmes :

Azote	13,1
-----------------	------

La nitrolichénine obtenue a donc pour composition centésimale :

Carbone	26,1
Hydrogène	3,32
Azote.	13,1
Oxygène	57,48
	100,00

De cette décomposition on ne peut déduire que la formule :



ce qui oblige de doubler la formule de la lichénine donnée par les auteurs. Le calcul d'après cette formule donne en effet :

Carbone	26,23
Hydrogène	2,73
Azote.	12,75
Oxygène	58,29
	100,00

Cette composition rapprocherait la lichénine de la cellulose.

A la vérité, Pelouze avait trouvé pour la composition de la pyroxyline la formule



qui exige :

Carbone.	25,40
Hydrogène	2,99
Azote	12,34

Mais d'autres chimistes, entre autres M. Gladstone parmi ses analyses de la pyroxyline, avaient obtenu :

Carbone.	26,1
Hydrogène.	3,2
Azote	13,1

Nombres qui conduisent à la formule :



Il est probable que Pelouze avait opéré sur un composé non complètement desséché. En effet, si on retranche de sa formule $2\text{H}_2\text{O}$, on retrouve par le calcul la composition que j'ai donnée plus haut et qui se confond avec la formule de la lichénine pentanitrique.

Du pouvoir rotatoire de la lichénine pentanitrique.

— La matière, après avoir été purifiée comme il a été dit plus haut, a été absolument desséchée dans le vide sec et dissoute dans l'alcool éthéré. Trouvé :

$$\alpha_D = + 0^{\circ},555 \quad l = 2 \quad v = 50^{\text{cc}} \quad p = 1 \text{ gr. } 27$$
$$[\alpha]_D = + 10^{\circ},9$$

Ce pouvoir rotatoire établit une différence capitale entre la lichénine pentanitrique et la pyroxyline, laquelle, dans les mêmes conditions, est inactive. Tout converge donc pour faire de la lichénine un principe immédiat particulier.

CONCLUSIONS

Résumons en quelques propositions l'ensemble des faits nouveaux qui sont consignés dans ce travail :

1° La lichénine des auteurs n'est pas un principe immédiat homogène et n'est pas une matière amylacée : elle est un *principe particulier*, plus ou moins souillé d'une matière amylacée qui lui communique la propriété de se colorer diversement en bleu par la teinture d'iode ;

2° La lichénine des auteurs peut être privée de la matière amylacée adhérente par la diastase de l'orge germée ;

3° Le principe particulier de la lichénine des auteurs, privé de matière amylacée par la diastase, n'est plus colorable en bleu par la teinture d'iode ;

4° Le même principe donne avec l'eau bouillante des dissolutions qui gélatinisent par le refroidissement comme avant la privation de la matière amylacée ;

5° Le même principe se colore en bleu par l'iode en présence de l'acide sulfurique à la manière de la cellulose ;

6° Le même principe ne subit aucune transformation par la diastase, dans les conditions où l'empois de fécule est rapidement fluidifié et transformé en glucose ;

7° La lichénine des auteurs, privée de fécule, en solution aqueuse, possède un pouvoir rotatoire, à droite, mais très faible et variable avec les spécimens de diverses préparations ;

8° La lichénine des auteurs, privée de fécule, est soluble dans le réactif de Schweitzer ; les acides l'en séparent sans la précipiter et le mélange gélatinise ensuite ;

9° Le même principe étant soluble dans la potasse, j'ai profité de cette propriété en vue de sa purification ;

10° Le pouvoir rotatoire de la lichénine ainsi purifiée, en solution potassique est plus grand qu'en solution aqueuse, mais également variable selon les échantillons provenant de diverses préparations ;

11° La lichénine des auteurs, purifiée par la potasse, n'est pas non plus un principe immédiat homogène, car :

12° La solution aqueuse, traitée par l'extrait de saturne n'en est pas totalement précipitée ; l'extrait de saturne ammoniacal fournit ensuite un second précipité d'apparence différente ;

13° La lichénine séparée par l'extrait de saturne possède un pouvoir rotatoire nul ou très petit (en solution potassique) ; au contraire, celle du précipité par l'extrait de saturne ammoniacal possède un pouvoir rotatoire relativement élevé. Ces deux lichénines gélatinisent cependant dans les mêmes conditions ;

14° La lichénine purifiée par la potasse subit sous

l'influence de l'acide sulfurique étendu et à l'ébullition des transformations analogues à celles que subit la fécule dans les mêmes conditions : 1° Il se forme des produits plus solubles dans l'eau froide que la lichénine initiale, comparables aux féculs solubles, mais pouvant gélatiniser en solutions assez concentrées ; 2° des produits à solubilité indéfinie, comparables aux dextrines de fécule ; 3° un glucose ;

15° Les produits plus solubles possédant les propriétés générales de la lichénine, gélatinisant plus difficilement que celle-ci, possèdent néanmoins la propriété de se colorer en bleu par l'iode dans les mêmes conditions qu'elle. En outre, ces produits plus solubles ne sont pas non plus homogènes, car ils peuvent être résolus en termes dextrogyres et en termes lévo-gyres : il existerait donc une lichénine gauche.

16° Le pouvoir rotatoire des modifications lévo-gyres de la lichénine devient nul et passe à droite sous l'influence de la potasse employée en quantité suffisante ;

17° Il existe plusieurs lichéno-dextrines, comme il y a plusieurs amylo-dextrines, différentes par leur solubilité dans l'alcool de concentration variée. Mais tandis que les amylo-dextrines ont des pouvoirs rotatoires compris entre $+ 180^{\circ}$ et $+ 120^{\circ}$, celles d'un pouvoir rotatoire inférieur étant les plus solubles, les pouvoirs rotatoires des lichéno-dextrines sont compris entre environ $+ 14^{\circ}$ et $+ 27^{\circ}$, celles du pouvoir rotatoire le plus élevé étant les plus solubles.

18° Le glucose de lichénine est cristallisable. Il diffère par plusieurs propriétés du glucose de fécule cristallisé ; mais, comme pour celui-ci, son pouvoir rotatoire est variable, avec le temps, en solution aqueuse ;

19° Le pouvoir rotatoire, le point de fusion et de déshydratation du glucose de lichénine ne sont pas les mêmes que ceux du glucose de fécule.

Le pouvoir rotatoire du glucose de lichénine, fondu, $C^{12}H^{12}O^{12}$, est plus petit que celui du glucose de fécule.

Il existe donc un lichénicose ;

20° Il existe deux états moléculaires du lichénicose cristallisé dont le pouvoir rotatoire est également variable en solution aqueuse.

21° La lichénine produit des dérivés nitriques.

L'un de ces dérivés est la lichénine pentanitrique qui correspond à la pyroxyline.

22° La lichénine pentanitrique est dextrogyre.

La gelée de lichen doit-elle son activité à la lichénine ou bien aux impuretés qui l'accompagnent dans certaines préparations pharmaceutiques ? — A ce point de vue l'étude du lichen a une importance relative en pharmacologie. En effet, certains pharmacologistes, Dorvault, Guibourt, Gay et certains praticiens estiment que la gelée de lichen, privée du principe amer et des matériaux que les alcalis peuvent enlever au lichen, a perdu ses propriétés médicinales et, par là, réduites à n'agir plus que comme aliment. J'avais résolu d'attaquer cette question en étudiant l'action des sucs digestifs, depuis la salive jusqu'à la pancréatine, sur la gelée de lichen non privée de principe amer ainsi que sur les produits définis dont j'ai ébauché l'histoire. C'est là, en effet, le complément nécessaire de cette étude. J'espère que je pourrai un jour revenir sur les points de chimie pure concernant ce sujet ainsi que sur le côté pharmacologique et physiologique de la question.

C'est dans le même but que, parallèlement au travail précédent, j'avais entrepris des recherches sur le carragaheen dont la gelée est aussi employée en médecine. Je vais en donner un court résumé comme complément des précédentes recherches.

DU PRINCIPE GÉLATINISANT DE CARRAGAHEEN

Comme pour la lichénine, on ne connaît que très peu de chose sur la matière dite mucilagineuse du *Chondrus crispus*, que, pour abréger, je nommerai *carragénine*.

Quelques faits intéressants de mes recherches m'ont permis de différencier nettement la matière gélatinisante du carragaheen des substances plus ou moins semblables desquelles on l'avait rapprochée.

Selon les auteurs, la matière de la gelée de carragaheen est insoluble dans le réactif de Schweitzer ; elle donne de l'acide mucique quand on l'oxyde par l'acide nitrique, ce qui la rapprocherait de la gomme et de certains mucilages. Et c'est à peu près tout.

Voici, en résumé, les résultats auxquels je suis arrivé.

1° La carragénine est beaucoup plus soluble dans l'eau froide que la lichénine.

2° En présence de l'eau, sous l'influence de la chaleur seule et sous celle des acides étendus, elle se transforme facilement en divers produits dont je parlerai plus loin.

3° A l'étuve, à 40° centigr., elle se dessèche en plaques flexibles et transparentes. Dans cet état, la carragénine est insoluble dans le réactif de Schweitzer, dans lequel elle se colore simplement en bleu, la

plaque restant bleue après le lavage ; mais sa solution aqueuse n'est pas précipitée par le même réactif.

4° Elle ne se colore pas en bleu par l'iode en solution aqueuse ou alcoolique. Elle ne se colore pas davantage lorsque à l'état sec, on la traite par l'acide sulfurique concentré ou à deux équivalents d'eau et l'iode.

5° Tandis que la lichénine se dissout dans la potasse caustique, une solution de carragénine s'épaissit par l'addition de cette base, ce qui l'éloigne aussi de la fécule et de la gomme.

6° Elle est altérable à une température relativement peu élevée ; tandis que la fécule, le ligneux, la gomme, la lichénine, à l'état sec, résistent très bien aux températures de 130° à 140° centigr., la carragénine s'altère et noircit.

7° Elle est précipitée de ses solutions aqueuses par l'alcool en une gelée transparente : cette gelée essorée se redissout dans l'eau.

8° La solution de l'acétate neutre de plomb ne précipite pas les solutions de carragénine ; mais, la matière en est en totalité précipitée par l'addition ménagée d'extrait de saturne. Le précipité plombique, délayé dans l'eau, est décomposé par l'hydrogène sulfuré, mais la totalité du sulfure de plomb reste dissous, en formant une solution brune.

9° L'eau de baryte concentrée, ajoutée en grand excès à la solution de carragénine y détermine un abondant précipité ; cependant une partie de la matière reste dissoute.

10° Dans le but de débarrasser la carragénine des matières albuminoïdes qu'elle pourrait contenir, on la fait bouillir avec la potasse caustique ; les précipitations répétées par l'alcool, après avoir acidulé les liqueurs par l'acide acétique, ne parviennent pas à lui enlever les matières minérales qu'elle retient obstinément. Cette propriété la rapprocherait d'une matière gélatinisante, isolée du persil par Braconnot, à laquelle le célèbre chimiste a donné le nom d'apiine et que Ch. Gerhardt a placé à côté des composés pectiques.

11° La matière gélatinisante brute, isolée de l'algue par ébullition dans l'eau pure, avant toute purification, a le pouvoir rotatoire constant de :

$$[\alpha]_D = + 75^{\circ},5$$

La matière, après traitement par la potasse caustique et précipitation par l'alcool, et ensuite, après solution dans l'acide chlorhydrique et nouvelle précipitation par l'alcool, ne perd pas la totalité de ses matières minérales et son pouvoir rotatoire devient :

$$[\alpha]_D = + 78^{\circ},6$$

On ne peut donc pas confondre la carragénine avec la gomme dont le pouvoir rotatoire est de $- 17^{\circ},86$ et après purification de $- 34^{\circ}$.

12° Pendant la préparation de la carragénine, il se forme toujours un produit soluble dans l'eau, lequel ne gélatinise pas. Ce produit préexiste du reste, en petite quantité dans l'algue même, puisqu'il se dissout dans l'eau froide pendant sa macération. Ce corps

a cependant le même pouvoir rotatoire que celui de la carragénine qui gélatinise, savoir :

$$[\alpha]_D = + 78^{\circ},8$$

Il paraît n'être que la modification soluble de la carragénine. Il joint d'ailleurs de toutes les autres propriétés de la carragénine gélatinisante. Ce terme correspond aux fécule, ligneux, lichénine solubles.

13° Sous l'influence de l'acide sulfurique étendu à l'ébullition, la carragénine est rapidement transformée et le pouvoir rotatoire de la matière initiale qui était de $+ 78^{\circ}$, tombe à la fin à $+ 60^{\circ},5$. Dans cette action, il se forme un glucose, car l'acide sulfurique ayant été saturé par la carbonate de baryte, la liqueur fermente par la levure de bière, dégageant de l'acide carbonique et formant de l'alcool. J'ai vainement tenté d'obtenir ce glucose cristallisé.

14° Après la saturation de l'acide sulfurique par le carbonate de baryte des liqueurs de la réaction précédente, on constate que tout l'acide sulfurique n'a pas été précipité par la baryte. Une partie de cet acide reste uni à cette base, comme si des composés sulfo-conjugués s'étaient produits. En effet, parmi les corps qu'on peut isoler du mélange, il en existe qui, à 140° centigr., noircissent en dégageant de l'acide sulfureux.

15° Nous avons vu que la carragénine en solution aqueuse était transformée par la chaleur seule. Par l'action prolongée de cet agent, en tubes scellés, entre 120° et 140° centigr., ses solutions sont plus rapidement et plus complètement transformées. Si la durée

de l'action de la chaleur est suffisante, il se forme même du glucose. En essayant d'analyser les liqueurs obtenues, en utilisant les moyens indiqués pour la séparation des produits de transformation de la lichénine, j'ai pu en isoler des termes dont les pouvoirs rotatoires sont plus élevés (+ 132°) que celui de la carragénine et d'autres d'un pouvoir rotatoire moindre que le sien.

Vu : Bon pour soutenance,
Nancy, le 10 novembre 1889.

Le Président,
JACQUEMIN.

Vu :
et permis d'imprimer,
Nancy, le 11 novembre 1889.

Le Recteur,
M. MOURIN.

TABLE DES MATIÈRES

INTRODUCTION HISTORIQUE.	1
CHAPITRE I. — La lichénine des auteurs et sa préparation	9
CHAPITRE II. — Préparation de la lichénine non colorable en bleu par l'iode	11
CHAPITRE III. — Purification complète de la lichénine.	15
CHAPITRE IV. — La diastase de l'orge germée n'a pas d'action transformatrice sur la liché- nine	17
CHAPITRE V. — Du pouvoir rotatoire de la lichénine.	19
CHAPITRE VI — La lichénine des auteurs n'est pas un principe immédiat homogène . . .	28
CHAPITRE VII. — De l'action de l'acide sulfu- rique étendu sur la lichénine.	36
CHAPITRE VIII. — Du glucose de lichénine. .	50
CHAPITRE IX. — Des composés nitriques de la lichénine.,	57
CONCLUSIONS	63
Du principe gélatinisant du Carragaheen. . . .	68
